Fabrication of an Enhanced carbon paste Electrochemical Sensor for the Determination of Cobalt(II) Ion

Ali Kamel Hasan[*]
Dr. Hajar Nasr Nasser[**]
Dr. Mosaab khalel[* **]
Dr. Fadi Motawej[****]

(Received 27 / 11 / 2025. Accepted 3 / 3 / 2026)

□ ABSTRACT □

A selective sensor for Cobalt ions (Co^{2+}) was developed, consisting of(**5% complex LO:(3-(2-Nitrophenylazo) -pentane-2,4-dione) With Cobalt Ions as Ionophore, 50.94% Graphite ,0.28 Tetra phenyl borate sodium, 43.78% Di Butyl phthalate)**, the sensor exhibited a Nernstian response in the range ($1.0 \times 10^{-7} - 1.0 \times 10^{-1}$) M . with aa Nernstian slope of (29.48±1.00) mv per decade of Cobalt Ions. In terms of technical properties, the sensor demonstrated a response time of (10) Seconds and a lifetime exceeding 25 weeks, with a wide linear pH range of (3.0-10.0) and an operating temperature range of (15-80)°C.

Selectivity coefficient calculations for the proposed sensor, using the Matched potential Methods(MPM).revealed high selectivity in the presence of various heavy and transition metal ions (Mg^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}, Fe^{3+}, Na^{+}, K^{+}) Commonly associated with Cobalt in its ores, with a correlation coefficient (R) of (0.999), ensuring the required analytical accuracy and precision. Furthermore, the sensor was successfully applied and compared to a validated spectrophotometric method, showing no significant difference between the two methods, according to Fisher's(F) and student's (t) statical criteria, in applications to both standard and real samples.

Keyword's: Carbon paste, Graphite, Cobalt (II), Selective, Sensor.

Copyright **:**Latakia University Journal (Formerly Tishreen) -Syria, The authors retain the copyright under a CC BY-NC-SA 04

[*] **PHD Student, , Faculty of Science, Lattakia University(Formerly Tishreen) , Lattakia, Syria. ali.K.hasan@latakia-univ.edu.**

[**] **Professor, Faculty of Science, Lattakia University (Formerly Tishreen) , Lattakia, Syria.**

[***] **Higher institute for Environmental Research, Lattakia University(Formerly Tishreen) , Lattakia, Syria.**

[****] **Professor, Mechatronics Engineering- Faculty of Mechanical and Electrical Engineering- Latakia University(Formerly Tishreen), Latakia, Syria.**

تصنيع حساس كهروكيميائي من عجينة الكربون المحسَّنة للكشف عن أيون الكوبالت (II)

علي كامل حسن [*]
د. هاجر نصر ناصر [**]
د. مصعب بركات خليل [***]
د. فادي متوج [****]

(تاريخ الإيداع27 / 11 / 2025. قبل للنشر في 3 / 3 / 2026)

ملخّص

تم تطوير حساس منتقي لأيون الكوبالت Co^{2+}، اعتمد في تركيبه **(5%** من الصباغ العضوي [3-(2- Nitro phenyl azo) -pentane-2,4-dione)] (LO): مع أيون الكوبالت كمادة فعالة، **50.94%** غرافيت، **0.28%** من رباعي فنيل بورات الصوديوم، **43.78%** ثنائي بوتيل فتالات)، إذ أبدى الحساس استجابة نرنستية على المجال $mol.\ l^{-1}$**$(1.0\times10^{-7}$-$1.0\times10^{-1})$** بميل نرنستية mv/decade **(29.48)**، كما أبدى الحساس من حيث الخواص التقنية زمن استجابة عند **(10) Seconds**) وزمن حياة تجاوز **(25) Weeks** ضمن مجال خطية واسع لـ **(3.0-10.0) =pH**، ومجال حرارة $^{\circ}C$ **(15-80)**.

تبين بحساب معاملات الانتقائية للحساس المقترح باستخدام طريقة الكمون الموافق Matched Potentional Method (**MPM**) أن الحساس المقترح يتمتع بانتقائية عالية بوجود العديد من أيونات المعادن الثقيلة والخفيفة والانتقالية (Mg^{2+} &, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}, Fe^{3+}, Na^{+}, K^{+}) المرافقة لأيون الكوبالت في خاماته بمعامل ارتباط **(R= 0.999)** بالصحة والدقة المطلوبة تحليلياً، كما أبدى قابلية للاستخدام بنجاح عند مقارنته مع التقانة الطيفية (Spectrophotometry-Visible) ، وتبين عدم وجود فرق معنوي بين الطريقتين من حيث الدقة وذلك باستخدام معيار فيشر (F) وستودنت(t) في التطبيقات على محاليل قياسية وأخرى تجريبية.

الكلمات المفتاحية: عجينة الكربون، غرافيت، الكوبالت الثنائي، انتقائي، حساس.

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

[*] **طالب دكتوراه– كلية العلوم – جامعة اللاذقية (تشرين سابقاً)– اللاذقية – سوريا.ali.K.hasan@latakia–univ.edu.sy**
[**] **أستاذ– كلية العلوم –جامعة اللاذقية (تشرين سابقاً)–اللاذقية – سوريا.**
[***] **المعهد العالي لبحوث البيئة –جامعة اللاذقية (تشرين سابقاً)–اللاذقية – سوريا.**
[****] **أستاذ – كلية الهندسة الميكانيكية والكهربائية – جامعة اللاذقية (تشرين سابقاً)– اللاذقية – سوريا.**

مقدمة:

في عصر تُعرفُ فيه الحضارة الإنسانية بقدرتها على تحويل العناصر الكيميائية إلى أدوات تغير وجه العالم يظهر أيون الكوبالت (Co^{2+}/Co^{3+}) شاهداً على ثنائية العقل البشري: فذكاءه في تسخير الطبيعة يصاحبه غفلة عن عواقب اختياراته.

يمَثّل الكوبالت حلقة الوصل بين الثورة الصناعية الرابعة وحلم الإنسانية في الحصول على مستقبلٍ أنظف، حيث تنوعت تطبيقاته من بطاريات السيارات الكهربائية الهجينة التي تنقذ الكوكب من الاحتباس الحراري [1] ، إلى أجهزة العلاج الإشعاعي التي تنقذ الأرواح، وصولاً إلى جسيمات النانو الذكية التي توصل الأدوية بدقة [2]،

ولطالما كانت الصناعة والطب ساحتين رئيسيتين لاستغلال الكوبالت، إذ تعد بطاريات الليثيوم–كوبالت **(Li-Co)** العمود الفقري للتحول نحو الطاقة النظيفة، وفي الطب تحول أشعة غاما المنبعثة من نظير الكوبالت–**60** تدمير الحمض النووي (DNA) للخلايا السرطانية، بينما يعيد فيتامين B_{12} (الكوبالامين الذي يدخل في تركيبه معدن الكوبالت) ضروري جدا لحياة المرضى وذلك نتيجة مشاركته الرئيسة في إنتاج خلايا الدم الحمراء مما ""يعيد الحياة" لمريض الأنيميا [3] .

تستخدم جسيمات الكوبالت المغناطيسية كحامل لتوصيل الأدوية المستهدفة دون إيذاء الأنسجة السليمة، وعلى الرغم من هذه الميزات الإيجابية إلا أنه يجب الحذر نتيجة لآثاره السلبية على البيئة [4].

تظهر الحساسات تميزاً واضحاً في التحليل الكيميائي من حيث الحساسية والكفاءة الاقتصادية مما يجعلها خيار جيد رغم تعدد التقانات التحليلية الحديثة الطيفية والكروماتوغرافية ذات الحساسية العالية وقدرة الفصل الممتازة تبقى التقانة الكهروكيميائية الأكثر كفاءة في تحليل الأيونات والجزيئات النشطة كهروكيميائياً [5] كونها تتميز عن غيرها في الانتقائية، الحساسية ودقة القياس العالية، كلفة التشغيل المنخفضة فضلاً عن أمكانية تطبيقها حقلياً وسرعة الحصول على النتائج [6] إذ طبقت دراسات محلية و أخرى عالمية حول تصنيع حساسات انتقائية وتطبيق ميزاتها العملية حقلياً ومخبرياً [7-8].

أهمية البحث وأهدافه:

يعد هذا البحث إضافة علمية جديدة ترفد الطرائق التحليلية السابقة بطريقة جديدة بسيطة وسهلة، وقليلة التكلفة يتم من خلالها نقل وتوطين هذه التقانة باستخدام معقدات يشكلها صباغ الآزو **LO** مع أيون الكوبالت ذات فعالية كهركيميائية ضمن عجينة الكربون المنتقاة لتحديد أيون الكوبالت، ومن ثم دراسة إمكانية تطبيق مسرى الكوبالت المقترح في المراقبة السريعة والدقيقة لأيونات الكوبالت في المحاليل.

طرائق البحث ومواده:

جميع الكواشف والمواد المستخدمة ذات نقاوة عالية.

1. بودرة غرافيت (Graphite Powder) عالية النقاوة (99.9%) من شركة MERCK .
2. ثنائي أوكتيل فتالات Dioctyl Phthalate (DOP) عالية النقاوة 99.9% من شركة MERCK ثنائي بوتيل فتالات Dibutyle Phthalate (DBP) عالية النقاوة (99.9%) من شركة MERCK ، زيت البارافين Paraffin Oil عالية النقاوة (99.8%) من شركة ALPHA ALDRISH.

3. محلول عياري للكوبالت محضر مخبرياً باستخدام ملح نترات الكوبالت $Co(NO_3)_2.6H_2O$ ذي النقاوة (99.9%) من شركة MERCK بوسط حمضي من حمض الآزوت لمنع عملية التميؤ.

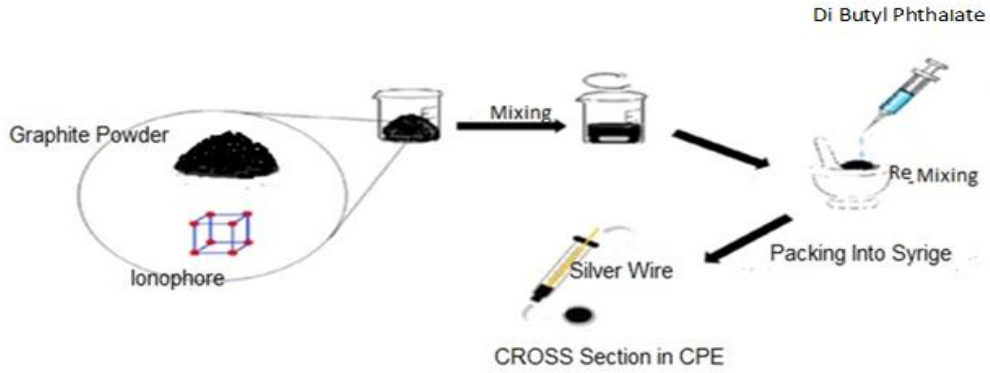
4. الصباغ العضوي **(LO)**: [**(3-(2-Nitrophenylazo) -pentane-2,4-dione)**]

4.الأجهزة والأدوات اللازمة:

- **جهاز قياس قرينة الحموضة** pH **مترية من إنتاج شركة** Sartorius.
- **ماصات ميكروية** (Micropipettes)**:** استُخدمت ماصات آلية متغيرة الحجم ألمانية الصنع من إنتاج شركة ISOLAB ذات السعات µL(10-100) , µL (20-200).
- مجففة من طراز Carbolite -Euro herm لتجفيف الأدوات الزجاجية بعد غسلها.
- جهاز تقطير الماء aqumatic من إنتاج شركة Hamilton ويتم من خلاله الحصول على ماء ثنائي التقطير.
- **أدوات زجاجية:** (دوارق – بياشر–أنابيب اختبار–أسطوانات مدرجة –أرلنماير–سحاحة–جفنات بورسلان)
- **ميزان حرارة**
- **ورق ترشيح**
- **أنابيب بولي أيتلين** Syringe.

1.4.تحضير حساس عجينة الكربون المقترح Cobalt (CPE) التي تحتوي على المادة الفعالة كهركيميائياً:

حضرت عجينة الكربون المقترحة ضمن بياشر زجاجية، وذلك بإضافة النسب المناسبة من الفحم الغرافيتي عالي النقاوة إلى المادة الفعالة كهركيميائيا والمواد المحسنة والموزونة بدقة عالية، حيث تم مزج نسب العجينة مزجاً جيداً حتى التجانس. تم وضع العجينة في قوالب حيث تم ضغط وزن محدد من العجينة المراد درا ستها ضمن جسم الحساس وغرز بداخلها سلك من الفضة لتأمين التوصيل الكهربائي الشكل (1)، تم توصيل الحساس المحضر (الحساس العامل) إلى جانب حساس الفضة/ كلوريد الفضة (مقارن) ضمن خلية كهركيميائية ومن ثم تم توصيلها إلى مقياس الكمون.



الشكل (1): مراحل تحضير حساس عجينة الكربون المقترح ذي التركيب (5% **من الصباغ العضوي** 3-(2- Nitro phenyl azo) -pentane-2,4-dione)] :(LO) [**مع أيون الكوبالت كمادة فعالة، 50.94% غرافيت، 0.28% من رباعي فنيل بورات الصوديوم، 43.78% ثنائي بوتيل فتالات)**

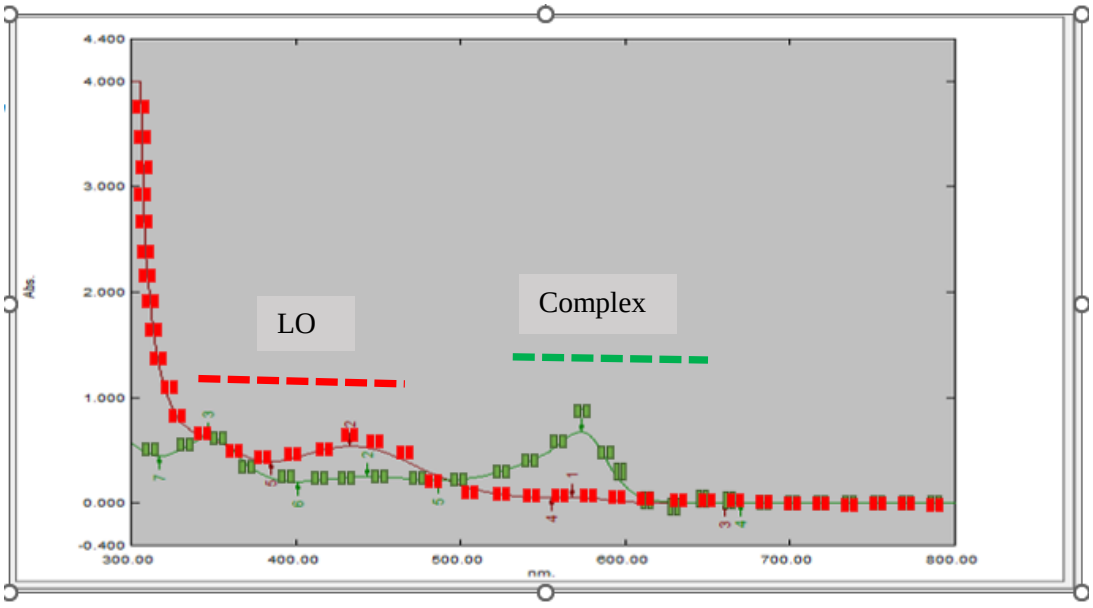
5. تصنيع المرتبطات العضوية ((LO:(3-(2-Nitrophenylazo) -pentane-2,4-dione)):

يُذاب 2-Nitroaniline (1.38g, 10 mmol) في كمية من مزيج للماء المقطر مع حمض الهيدروكلوريك المركز بنسبة 1:1 (5 mL HCL+20 mL H_2O) هذا يعني مزج حجم متساو من كل منهما مع المحافظة على درجة الحرارة ضمن المجال (0-5) ^{o}C باستخدام حمام ثلجي يضاف محلول من نتريت الصوديوم المحضر من خلال إذابة (0.41 g , 6mmoL) في 2 mL ماء مقطر إلى المحلول السابق لإجراء عملية الديأزة مع مراعاة إضافة نتريت الصوديوم على دفعات وبحذر شديد خلال (30) min لنحصل على محلول ملح الديازونيوم كمادة وسيطة لإنتاج الأصباغ الآزوية ، إذ يتم إضافته إلى محلول أسيتيل أسيتون (10mmoL , 1.02 mL) في (10) ml من الإيتانول فينتج راسب بلون أحمر برتقالي يمثل الصباغ المنشود يرشح ويجفف للاستخدام كمرتبطة عضوية لتشكيل المعقدات المعدنية .

5. 1. تصنيع المعقدات:

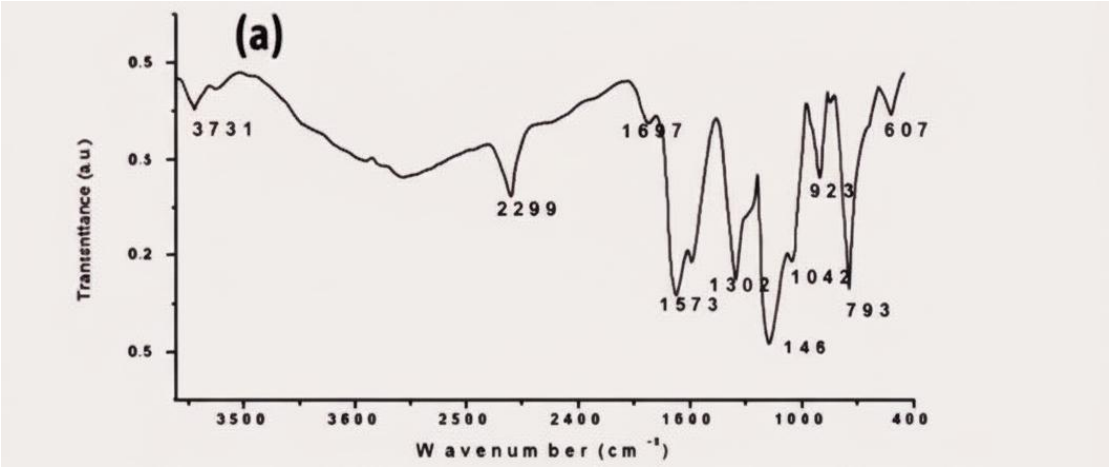
يُضاف محلول أيون الكوبالت Co^{2+} (1mmoL) في (10mL) من الإيثانول إلى محلول للمرتبطة العضوية الممثلة بالصباغ **LO** (2mmoL) في (20) mL لمزيج من الإيثانول والكلوروفورم بنسبة (1:1) ومن ثم يتم تسخين المزيج بالتكثيف المرتد Reflux (40-60 ^{o} C) لمدة لا تقل عن أربع ساعات لنحصل على راسب يمثل معقد معدني الصباغ الذي يصار إلى استخدامه كمادة فعالة كهربائياً في الحساس.

بلغت درجة انصهار المركب الناتج في دراستنا (86) ^{o}C مقارنة مع القيمة الدراسة (83) ^{o}C في الدراسة المرجعية في حال استخدام مركب الأنيلين في عملية التصنيع وبلغت درجة انصهار المعقد القيمة (182) ^{O}C، وأصبح اللون بني فاتح مع معقد أيون الكوبالت. بدراسة الطيف المرئي للمعقد الناتج والصباغ تبين حدوث انزياح واضح في قمة الامتصاص كما هو مبين في الشكل (2) حيث ظهرت قيمة امتصاص عظمى للمركب الصباغي عند القيمة 433 nm بينما انزاحت هذه القمة لتصبح عند القيمة 591 nm وهذا الانزياح يؤكد تشكل المعقد للصباغ **Lo** مع أيون Co^{2+} .

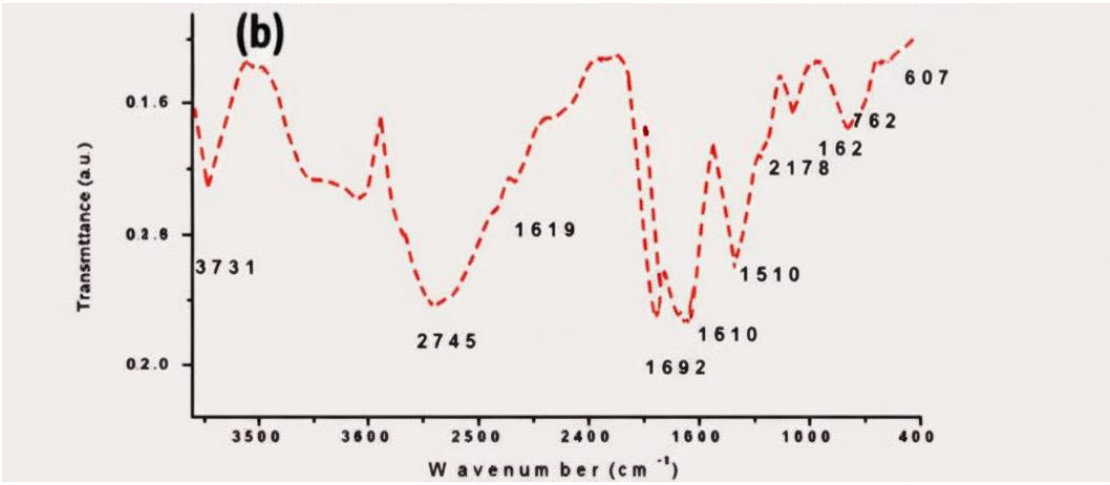


الشكل (2) انزياح قمة طيف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية للمركب الصباغي عند تشكيله للمعقد مع أيون الكوبالت

كما تبين بدراسة طيف FTIR لصباغ Lo والمعقد الناتج وبالمقارنة مع القيم المجدولة مرجعياً في جدول (1) حدوث اختفاء لعصابة الاهتزاز التكافؤية للرابطة N-H الشكل (3-b) التي تظهر في المركب الأصلي عند القيمة $3448\ cm^{-1}$ الشكل (3-a)



الشكل (3-a): طيف IR يظهر صباغ
LO:[(3- (2- Nitro phenyl azo) -pentane-2,4-dione)] المعقد مع أيون الكوبالت



الشكل (3-b): طيف IR يظهر صباغ [(3-(2- Nitro phenyl azo) -pentane-2,4-dione)] :LO

جدول (1): تحليل مطيافية اهتزازات الروابط في المركب Lo قبل وبعد التعقيد من أيون الكوبالت

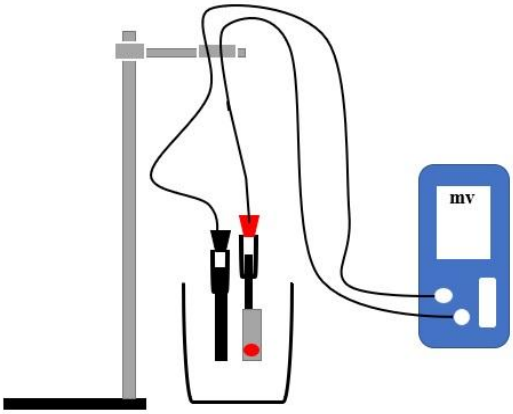
نوع الرابطة	O-H	N-H	Ar C-H	C=O	N=N	C-O
Cm^{-1}	3430-3450	3500-3700	3040-3070	1650 – 1680	1500-1525	1260- 1275
Cm^{-1} مرجعية	3443	3500	3060	1676	1521	1271

وهذه النتائج تؤكد صحة المركبات التي نحصل عليها مقارنة بالدراسة المرجعية.

6.الخلية المستخدمة في قياس الكمون:

أجريت جميع القياسات باستخدام جهاز ميلي فولط رقمي(DT9205-DIGITAL MULTIMETER) من طراز HYTAIS واستخدم الكترود (TYPE: REF 36، Part No: E21M003،Ag\Agcl) لقياس الكمون كما هو موضح في الشكل (4):

محلول العينة I مسرى عجينة الكربون (حساس عامل) II فضة – كلوريد الفضة (الكترود مقارن)



الشكل (4): الخلية المستخدمة في قياس الكمون Ag\Agcl II العجينة المنتقاة لأيون الكوبالت

تمت دراسة المسرى المقترح عن طريق دراسة القوة المحركة الكهربائية (EMF_s) (Electromotive Force) لمحاليل أيون الكوبالت ضمن مجال للتراكيز تتراوح ما بين $mol.\ L^{-1}$ (1.0×10^{-1}-1.0×10^{-7}).

كما تم ضبط قيم pH المحلول باستخدام HNO_3 أو NaOH أثناء التجربة لضبط قيمة الـ pH الذي يعمل ضمنه الحساس، ثم درس المنحني البياني الممثل لتغيرات الكمون بدلالة التركيز $E = K + 0.059/n.\ log\ [Co^{2+}]$، وكانت قيمة الميل $mv/decade$ (29.48 ±1.00)، ثم حدد زمن الإستجابة للحساس من خلال قياس الزمن اللازم لوصول الكمون إلى قيمة ثابتة ضمن تراكيز مختلفة لمحاليل أيون الكوبالت بحيث يكون كل تركيز يساوي عشرة أضعاف التركيز المقاس قبله.

النتائج والمناقشة:

يعتمد أداء حساس عجينة الكربون المنتقي لأيون الكوبالت Co^{2+} بشكل أساسي على تركيبته الكيميائية ابتداءاً من الغرافيت ، المادة الفعّالة، المادة الملدّنة، الإضافات المحسنة، إذ تؤثر نسب مكونات عجينة الكربون بشكل مباشر على الخواص التحليلية من حيث الحساسية، مجال الخطية، الانتقائية، حد الكشف لذلك درس تأثير نسبة كل مكون من هذه المكونات بالتتالي في كل عامل على حدة كما هو مبين في الجدول **(2)**.

جدول (2): تأثير مكونات الحساس CPE (5.0 % ionophore, , 50.94% Graphite, 0.28 Tetra phenyl borate sodium, 43.78 % DBP) على الاستجابة الكمونية لكمون الخلية

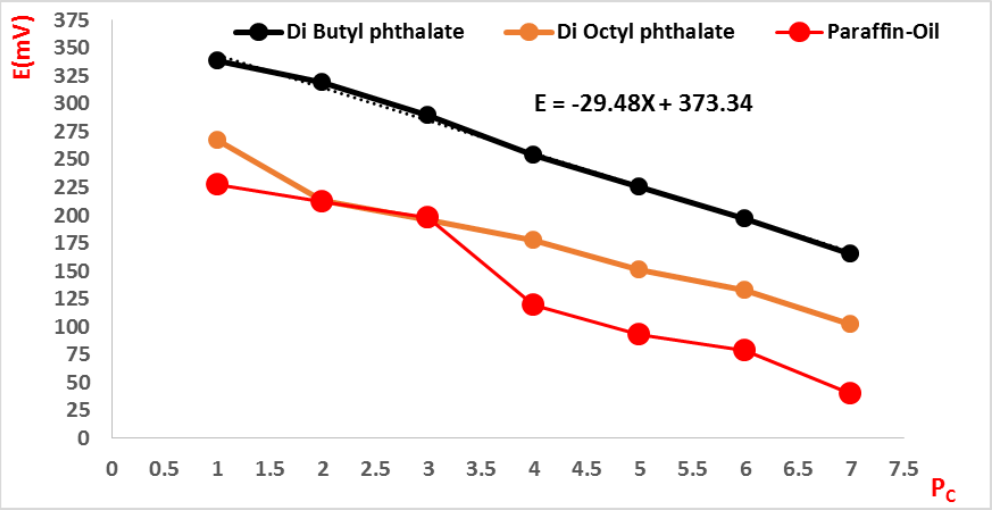
رقم النسبة	التركيب %				الميل mv/decade	المجال الخطي mol. l^{-1}	R^2	G/P
	بودرة غرافيت %	حامل لأيون %	الإضافات NaTBP%	ملدّن %				
1	49.50	1	0.0	49.50	13.30	10^{-5}-10^{-3}	0.9998	1.0
2	49.00	2	0.0	49.00	15.68	10^{-5}-10^{-2}	0.9821	1.0
3	48.50	3	0.0	48.50	18.73	$10^{-4}10^{-2}$	1.0000	1.0
4	48.00	4	0.0	48.00	22.90	10^{-4}-10^{-1}	0.9653	1.0
5	47.50	5	0.0	47.50	24.05	10^{-5}-10^{-1}	0.9973	1.0
6	49.76	5	0.0	45.24	24.25	10^{-5}-10^{-1}	0.9993	1.10
7	51.22	5	0.0	43.78	25.47	10^{-6}-10^{-1}	0.9994	1.16

1.29	0.9849	10^{-5}-10^{-2}	16.17	41.31	0.0	5	53.69	8
1.39	0.9994	10^{-4}-10^{-2}	14.70	39.58	0.0	5	55.41	9
1.14	0.9948	10^{-5}-10^{-1}	24.56	43.78	1.0	5	50.22	10
1.12	0.9946	10^{-5}-10^{-1}	25.80	43.78	2.0	5	49.22	11
1.10	0.9631	10^{-5}-10^{-1}	22.20	43.78	3.0	5	48.22	12
1.07	0.9907	10^{-5}-10^{-1}	24.40	43.78	4.0	5	47.22	13
1.05	0.9967	10^{-5}-10^{-1}	22.50	43.78	5.0	5	46.22	14
1.03	0.9808	10^{-6}-10^{-1}	26.20	43.78	6.0	5	45.22	15
1.01	0.9909	10^{-7}-10^{-1}	26.37	43.78	0.05	5	51.17	16
0.98	0.9991	10^{-7}-10^{-1}	26.39	43.78	0.10	5	51.12	17
0.96	0.9993	10^{-7}-10^{-1}	26.71	43.78	0.15	5	51.07	18
0.94	0.9999	10^{-7}-10^{-1}	26.94	43.78	0.20	5	51.02	19
0.91	0.9998	10^{-7}-10^{-1}	27.82	43.78	0.25	5	50.97	20
0.89	0.9949	10^{-7}-10^{-1}	29.48	43.78	0.28	5	50.94	21

لحظ أن نسبة 5.0 % من وزن الحساس للمادة الفعالة تحسن من قيمة الميل النرنستي، إذ تبين أن مادة فعالة < 5.0% تسبب تجمع الجسيمات النشطة وتكدسها على سطح الحساس مما يعزل بعضها عن شبكة التوصيل ويقلل من مساميه سطح الحساس، ونسبة غرافيت < 50.0% يسبب مقاومة كهربائية عالية بالتالي استجابة نرنستية ضعيفة وزمن استجابة طويل ونسبة غرافيت > 50.0% يخفض الحساسية رغم كفاءة التوصيل، أيضا استخدام ملدن ثنائي بوتيل فتالات بنسبة 43.78% يسمح للموصل 50.94% أن يكون فعالاً رغم قلة المادة الفعالة 5.0%، وأن إضافة 0.28% من رباعي فنيل بورات الصوديوم تحسن من سرعة الاستجابة النرنستية والمجال الخطي إذ تساهم في نقل الأيونات بدون عزل سطح الحساس.

7.1. تأثير العامل الملدّن (effect of plasticizer):

تلعب المادة الملدنة دور هام في التأثير على ثابت العزل الكهربائي، فضلاً عن دورها في تسجيل القوام العجيني للحساس المصنّع، استُخدم عدة أنواع من الملدنات أهمها: (ثنائي بوتيل فتالات Di Butyl phthalate، ثنائي أوكتيل فتالات Di octyl phthalate، زيت البارافين Paraffin Oil)، إذ أثبتت النتائج وفق الشكل(5) أن استخدام DBP والذي أبدى استجابة نرنستية بميل نرنستي (29.48) mv/decade أفضل من ملدَن DOP الذي ابدى ميل نرنستي (25.00) mv/decade مقارنة مع ملدَن Paraffin Oil الذي أبدى ميل نرنستي 33.35 mv/decade، إذ أن ثنائي بوتيل فتالات (DBP) يعطي أفضل توازن بين قطبية مناسبة للحامل الانتقائي، وثابت عزل كهربائي معتدل، مما يحسن من سرعة استجابة الحساس، مجال التركيز الخطي، الانتقائية ضد الأيونات المتداخلة، وثبات الإشارة.



الشكل (5) تأثير العامل الملدن على الاستجابة الكمونية للحساس المقترح

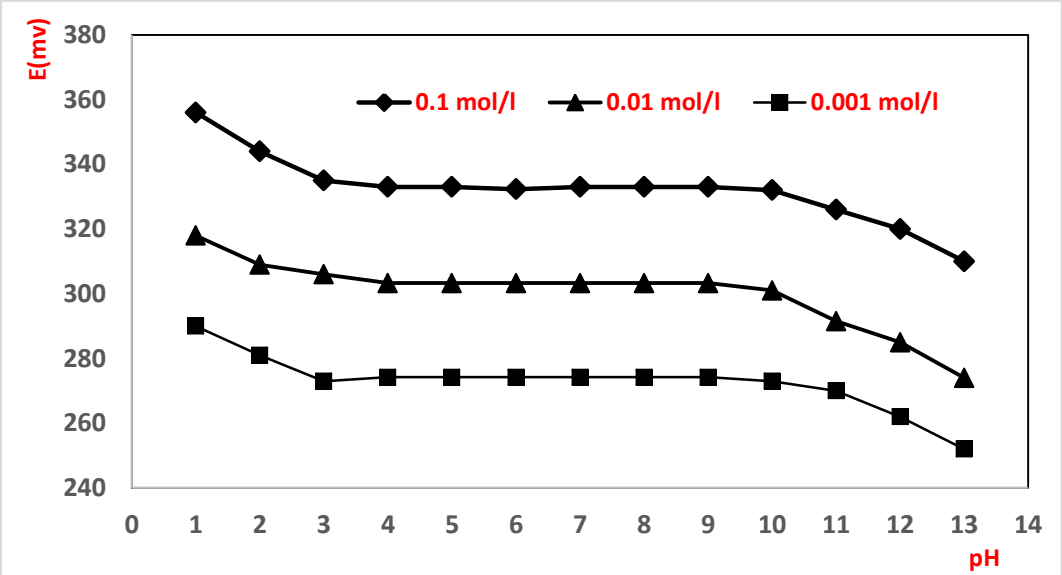
(5.0 % ionophore, 50.94% Graphite, 0.28 Tetra phenyl borate sodium, 43.78 % DBP)

وأكدت التجربة أن استخدام نسبة مرتفعة من الملّدن > **55%** تجعل قوام عجينة الكربون سائل يتلف ضمن المحاليل المائية وتزيد من قيمة ثابت العزل الكهربائي للحساس، في حين أن النسبة المنخفضة من الملدن <**40%** تجعل قوام عجينة الكربون كثيف قابل للتفتت وغير متجانسة **[9].**

8. تأثير تغيرات درجة الحموضة على الاستجابة الكمونية للحساس المقترح:

غُمرت خلية الحساس المقترح بوجود مسرى الزجاج الجمعي ضمن محاليل قياسية لأيون الكوبالت Co^{2+} تراكيزها (1.0×10^{-1}-1.0×10^{-2}-1.0×10^{-3})mol. l^{-1}، ثم طُبق تأثير تغير قيمة **pH** الوسط على المحاليل القياسية المدروسة عبر إضافة حجم ضئيل من HNO_3 أو **NaOH** بتركيز تراوح ما بين **M (0.1-1)**، سُجلت قيمة الكمون و**pH** بعد كل إضافة عند درجة حرارة **25** ^{o}C ثم رُسمت منحنيات العلاقة **E=f(pH)** لكل تركيز مدروس وفق الشكل**(6).**

حيث أخذت الخطوط البيانية لتغيرات كمون الخلية مع تغير قيم الـ pH نفس المنحني مع بقاء الكمون ثابت ضمن مجال حموضة **pH= (3.0-10.0)** من أجل كل تركيز من التراكيز)mol.l^{-1} 0.001 - 0.01 -0.1) بسبب عدم تزاحم أيونات الهيدروجين مع أيونات الكوبالت على سطح الحساس، أما التغير الحاصل في الكمون عند قيم **pH >10** إلى إمكانية تشكل معقدات هيدروكسيدية لأيون الكوبالت **$Co(OH)^{+}$**، **$Co(OH)_2$** ، وعند قيم **pH <3** يحصل استجابة كمونية متزامنة للحساس المقترح بين أيونات H^{+} و Co^{2+} **[10].**



الشكل (6): تأثير pH المحلول في تغيرات كمون الخلية للحساس المقترح

(5.0 % ionophore, 50.94% Graphite, 0.28 Tetra phenyl borate sodium, 43.78 % DBP)

9. تأثير درجة الحرارة على الميل والاستجابة الكمونية:

سُجّلت قيمة الكمون مع تغير درجة الحرارة، وذلك بعد غمر الحساس المقترح ضمن محاليل مختلفة التراكيز لأيون الكوبالت ضمن المجال الخطي للحساس المقترح **(1.0×10^{-7}-1.0×10^{-1}) mol/l** ضمن جملة موصولة بمنظم حراري، إذ حُسب الميل النرنستي للأجزاء الخطية عند كل درجة حرارة، يوضح الشكل (7) تغيرات قيمة الميل بدلالة الحرارة **[$m\ (CPE)_{Co2+}= f(t)$]**

يعود ضعف تأثر الحساس المقترح مع ازدياد درجة ضمن المجال ^{o} C (15-80) إلى ثبات العجينة ومنه ثبات المعقد ضمن تركيب العجينة، دون الاستمرار في إجراء القياسات عند درجات حرارة أعلى بسبب تخرب المعقد ضمن العجينة وارتفاع انحلاليته ضمن المحاليل المدروسة.[11]

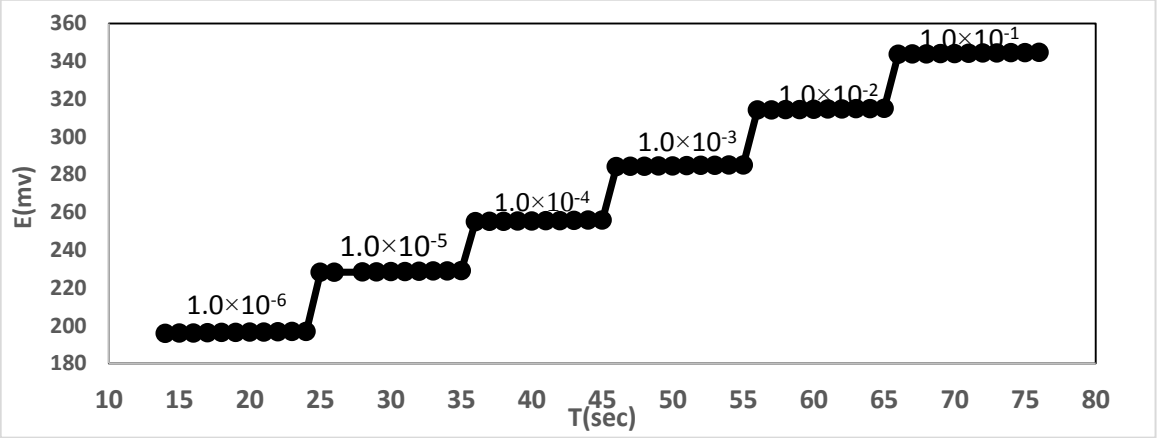
يوضح من الجدول(3) أنه لم يلاحظ تغير كبير في جهد الحساس العامل عبر المجال الكامل للتراكيز المدروسة (1.0×10^{-1}×1.0×10^{-7})mol.l^{-1} وفي جميع درجات الحرارة المختبرة على مجال ^{O}C(15-80) ، مما يشير إلى ثباتية الجهد وعدم تأثره بشكل واضح واستقرار نظام القياس في المجال الحراري المذكور.

جدول (3) تأثير تغيرات درجة الحرارة على ميل المنحني العياري للحساس المقترح

t ◦ C	E(mv)							الميل (mv/decade)
	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	
15	338	307	279	250	220	191.5	162.2	29.193
20	339	314	282	251	223	194	164	29.429
25	338	318.8	289	254	225.5	197	165	29.480
30	339.8	309.3	285	251.7	220	193	163.5	29.518
35	342	313.7	285	254	227.3	194.0	165.0	29.575
40	344.5	315.9	291.2	257.3	236	198	165.4	29.582
45	344	313	288	255	229	195	166.1	29.598
50	348	317.5	291	258	233	198.5	168.1	29.604
55	349.5	318.4	291	258	236	199	169.5	29.629
60	347.3	318	291	258	237	199.8	170	29.632
65	350.2	318.6	290	261.5	238	200	170	29.638
70	349.8	318	284	258.6	229.5	200	170	29.639
75	355	325	295	263.8	239	201.6	171.8	30.443
80	340	312	272	250	228	192	168	28.571
85	317	287	261	241	220	188	160	25.357
90	289	261	240	221.1	201	170	158	21.929
95	268	236	218.9	192.4	179	168	152	18.711
100	240	213	201	181	153	143	155	15.821

10. استجابة وزمن حياة الحساس Response & Lifetime

تم قياس الزَمن اللازم حتى يبلغ للوصول إلى قيمة كمون خلية الحساس في المحلول المُقاس قيمةً ثابتة، وذلك بغمر الحساس ضمن محاليل قياسية لأيون الكوبالت مجال تراكيزها mol. l^{-1} (1.0×10^{-1}-1.0×10^{-6})، إذ ثبتَ الكمون عند قيمة ثابتة بزمن يتراوح ما بين **(10) Second**، إذ تؤثر طبيعة الملدن المُستخدم وتراكيز المحاليل المُقاسة بشكل مباشر على زمن استجابة الحساس، حيث لُحظ أن الزمن اللازم لبلوغ الكمون قيمة ثابتة يزداد بمقدار Sec (10) مع ازدياد تركيز العينة من أجل التركيز الأكبر كما هو موضح في الشكل(8)، وأن سرعة الاستجابة من أجل التراكيز الأكبر من mol. l^{-1} (1.0×10^{-3}) يعود إلى سرعة عمليات التعقيد بين أيونات الكوبالت والمادة الفعالة كحامل للأيون في الحساس المقترح [12]



الشكل (8) تغير كمون المسرى المقترح بتغير زمن الاستجابة الكمونية لخلية الحساس المقترح

(5.0 % ionophore, 50.94% Graphite, 0.28 Tetra phenyl borate sodium, 43.78 % DBP)

11.انتقائية الحساس:

تعد معاملات الانتقائية لكل حساس جديد من أهم خصائصه التحليلية، لذا حسبت معاملات الانتقائية الكمونية للحساس باستخدام طريقة الكمون الموافق **Matched Potential Method** (**MPM**) والتي لا تعتمد إطلاقاً على علاقة **(Nicolsky-Eisenman)** كما أوصى بها الاتحاد العام للكيمياء البحتة والتطبيقية عام **1965** كطريقة مناسبة للأغراض التحليلية [13] كما يمكن استخدام هذه الطريقة حتى ولو لم تكن الاستجابة نرنستية وفق العلاقة الآتية يُحسب معامل الفعالية؛

$$K^{\mathbf{MPM}}_{Co^{+2},M^{+n}} = \frac{(a_A{}' - a_A)}{a_B}$$

إذ أن $a_A{}'$ يمثل فعالية معلومة للمحلول A ضمن محلول يضاف إلى محلول قياسي للأيون A ذي الفعالية a_A مسببا زيادة في الكمون. و a_B فعالية الأيون المتداخل في القياس الذي يضاف بدوره إلى المحلول القياسي للأيون A ذي الفعالية a_A حتى يعطي نفس التغير السابق في الكمون. وتبين النتائج المدرجة في الجدول (4) ذات القيم الصغيرة لمعاملات الانتقائية الكمونية أن الحساس المقترح المستند على معقد الآزو مع الكوبالت كمادة فعالة الكتروكيميائياً، يبدي انتقائية عالية بوجود المعادن القلوية والقلوية الترابية وبعض المعادن الانتقالية.

جدول (4): معاملات الانتقائية الكمونية للحساس

CPE (5.0 % ionophore, 50.94% Graphite, 0.28 Tetra phenyl borate sodium, 43.78 % DBP)

الأيون المعيق	$K^{\mathbf{MPM}}_{Co^{+2},M^{+n}}$	a_B, M	الأيون المعيق	$K^{\mathbf{MPM}}_{Co^{+2},M^{+n}}$	a_B, M
Mg^{2+}	7.20×10^{-3}	1.24×10^{-3}	Fe^{3+}	3.10×10^{-3}	2.890×10^{-3}
Na^{+}	1.80×10^{-4}	4.98×10^{-2}	Cu^{2+}	1.60×10^{-4}	5.600×10^{-2}
K^{+}	2.40×10^{-4}	3.74×10^{-2}	Cd^{2+}	3.60×10^{-3}	2.490×10^{-3}
Co^{2+}	2.80×10^{-3}	3.20×10^{-3}	Pb^{2+}	1.30×10^{-2}	6.907×10^{-4}
Zn^{2+}	4.00×10^{-2}	2.22×10^{-4}	AL^{3+}	1.60×10^{-3}	5.60×10^{-3}
S^{2-}	1.80×10^{-3}	4.98×10^{-3}	So_4^{-2}	4.16×10^{-2}	2.15×10^{-4}

12 . التطبيق العملي لحساس Co^{2+} المقترح:

1.12. استخدام خلية الحساس المقترحة:

اسُتخدم الحساس المقترح بنجاح في تحديد تركيز أيونات الكوبالت في عينات قياسية باعتماد الجزء الخطي المفيد تحليلياً من المنحني العياري وذلك باستخدام طريقة السلسلة العيارية كما هو مبين في الجدول (5)، كما استخدم كإلكترود كاشف بنجاح في تحديد تركيز أيون الكوبالت في عينات واقعية من مخلفات المعامل الدوائية، حيث قورنت نتائج التحليل باستخدام الحساس المقترح مع النتائج التحليلية بطريقة الامتصاص الجزيئي المرئي (Visible)، تبين نتائج الجدول (5) أن الحساس المقترح يمكن أن يستخدم في تحديد تركيز أيون الكوبالت في عينات قياسية وأخرى واقعية من البيئة، إذ لُحظ أن هناك تطابق لنتائج المسرى المقترح مع نتائج تحديد تركيز أيون الكوبالت باستخدام طريقة Visible.

جدول (5): تحديد تركيز الكوبالت في محاليله العيارية باستخدام خلية الحساس العامل المقترح ومعالجتها إحصائياً عند مستوى ثقة (95%)

اسم العينة	متوسط لثلاث قياسات باستخدام الحساس	الانحراف المعياري SD	الانحراف المعياري النسبي المنوي RSD%	ASE	حد الثقةCL g/l	الامتصاص الجزيئي g/l
مخلفات معامل الدوائية	0.000875	0.6×10^{-5}	0.685%	0.34×10^{-5}	$8.60\times10^{-4}8.99\times10^{-4}$	0.000870

إنَّ قيمة (F) المجدولة المرجعية من أجل درجتي حرية عند مستوى ثقة 95% تساوي 19.0، وقيمة (t) المجدولة المرجعية عند درجتي الحرية نفسها تساوي 4.303. وبما أن القيم المقيسة كما هو موضح في جدول (6) أقل من ذلك، نستنتج أنه ليس هناك فرق معنوي في دقة أو صحة الطريقتين، والانحرافات المعيارية قد تكون ناتجة عن خطأ عشوائي فقط ولا علاقة لها بالعينة

جدول (6): تحديد تركيز أيون الكوبالت في عينات بيئية بوساطة خلية الحساس العامل المقترح ومقارنة النتائج مع القيم التي تم الحصول عليها للعينات نفسها بطريقة الامتصاص الجزيئي المرئي عند مستوى ثقة (95%)

العينة	متوسط ثلاث قياسات باستخدام الحساس	الانحراف المعياري SD	الامتصاص الجزيئي Visible	الانحراف المعياري SD	F	S
مخلفات معامل دوائية	0.000875	0.6×10^{-5}	0.000870	1.52×10^{-6}	15.40	1.52

13. مقارنة الخصائص التحليلية والتقنية للحساس المقترح مع خصائص تحليلية لحساسات أخرى:

تم تحديد قيم أداء الحساس المقترح من حيث الخواص التحليلية والتقنية بالمقارنة بحساسات أخرى مذكورة في دراسات مرجعية أعدت من قبل العديد من الباحثين كما هو موضح في جدول (7)، إذ شملت المقارنة (مجال الخطية، حد الكشف، الميل النرنستي، زمن الاستجابة، عمر الحساس) ، يُظهر الحساس المقترح أداء تنافسياً مقارنة بالحساسات الأخرى إذ أبدى استجابة نرنستية على مجال تراكيز واسع $mol.\ l^{-1}$ (**1.0×10^{-7} to 1.0×10^{-1}**)، ضمن مجال pH واسع يتراوح ما بين (3.0-10.0) إضافةً إلى الحساسية العالية والاستجابة السريع تمتع الحساس بزمن حياة طويل (عمر الحساس) دون تغير في خواصه التحليلية والتقنية فإن حساس عجينة الكربون المقترح يمكن منافسة الحساسات المنتقية لأيون الكوبالت في الكثير من الخواص مثل(زمن الاستجابة 10 sec، عمر الحساس 25 week ، حد الكشف $mol.l^{-1}$ (0.25×10^{-8})، المجال الخطي الواسع $mol.\ L^{-1}$ (1.0×10^{-7} to 1.0×10^{-1}) ، وأيضاً مجال درجة الحموضة الواسع (3.0-10.0).

الجدول (7): مقارنة الخواص التحليلية للحساس المقترح ذي التركيب (5% من الصباغ العضوي(LO): [(3-(2- Nitro phenyl azo) -pentane-2,4-dione)] مع أيون الكوبالت ، 50.94% غرافيت، 0.28% من رباعي فنيل بورات الصوديوم، 43.78% ثنائي بوتيل فتالات) مع الخواص التحليلية لمساري أخرى.

المرجع	المادة الفعالة	الميل النرنستي mv/decade	زمن الاستجابة Second	عمر الحساس Week	حد الكشف mol. L^{-1}	مجال الخطية mol. L^{-1}
[14]	2-(5-Brono-2-Pyridylazo) -5-[N-n-propyl-N-(3-sulfopropyl) amino] aniline	56.550	10 S	28	2.70×10^{-8}	3.4×10^{-8} to 2.4×10^{-2}
[15]	1-ethyl-3-methyl imidazolium chloride	31.800	10 S	12	5.60×10^{-8}	1.0×10^{-7} to 1.0×10^{-1}
[16]	18-membered macrocyclic diamide	29.000	10 S	8	6.00×10^{-7}	2.0×10^{-6} to 1.0×10^{-2}
[17]	1-Phnyl-3-methyl-4-benzoyl-5-benzoxy pyrazole	33.000	60 S	8	-	1.0×10^{-5} to 1.0×10^{-1}
[18]	A Thia polymeric crown ether (SPCE-Co^{2+}) membrane carrier in a polyvinyl chloride	28.200	10 S	24	1.00×10^{-9}	1.0×10^{-7} to 1.0×10^{-1}
الحساس المقترح	[(3-(2-Nitrophenylazo) -pentane-2,4-dione)]	29.48	10 S	25	0.25×10^{-8}	1.0×10^{-7} to 1.0×10^{-1}

الاستنتاجات والتوصيات:

الاستنتاجات:

تميز الحساس المصنع بأداء تحليلي فائق ، إذ أبدى:

- **كفاءة تحليلية عالية:** يتميز الحساس بأداء تحليلي فائق يتجلى في استجابة خطية نرنستية على المجال **$(1.0\times10^{-7}$-$1.0\times10^{-1})$**mol. l^{-1} ، وبميل نرنستي (29.48) mv/decade .
- **مرونة تشغيل استثنائية:** أثبتت نتائج الدراسة أن الحساس يحافظ على استجابته النرنستية المثلى على مجال واسع من قرينة حموضة (3.0-10.0) = pH، ودرجات حرارة تتراوح (15-80) ^{o}C،مما يجعله أداة مرنة تصلح للعمل تحت ظروف معملية وصناعية متنوعة دون فقدان الدقة.
- **سرعة استجابة تمكن من الاستخدام الفوري:** يتميز الحساس بزمن استجابة سريع Sec (10) وهي ميزة تمكن المحلل من إجراء عدد كبير من القياسات في وقت قصير وتزيد من كفاءة العمل التحليلي.
- **استدامة تشغيلية:** تميز الحساس بعمر تشغيلي طويل يصل 25 أسبوع، مما يقلل الحاجة إلى إعادة تنشيط السطح أو استبدال الحساس، ويخفض الكلفة الإجمالية للتحليل على المدى الطويل.
- **تغطية تحليلية شاملة:** يؤهل المجال الخطي الواسع للحساس الكشف الدقيق عن أيون الكوبالت في جميع أنواع العينات عالية التخفيف أو المحاليل المركزة.

التوصيات:

1. متابعة العمل البحثي من أجل نقل وتوطين هذه التقانة وتصنيع حساسات انتقائية لعناصر أخرى.
2. العمل على توسيع تطبيق هذه الأبحاث في مختلف مجالات الحياة (البيئية –الطبية –الصناعية –الزراعية –مراقبة الجودة).
3. تطبيق وتفعيل استخدام هذه الخلايا في مجال مراقبة وتتبع أثر ومستويات التلوث الناجمة عن أيونات المعادن الانتقالية.

References:

[1] R. Martinez-Sanchez; A. Molina-García; and A. P. Ramallo-González, "Regeneration of Hybrid and Electric Vehicle Batteries: State-of-the-Art Review, Current Challenges, and Future Perspectives," Batteries, vol. 10, no. 101, pp. 1–19, 2024.
[2] M. Yuhe; L. Wensen; R. Yongdui; H. Lu; F. Shuhao; D. Chen; Y. Huang et al., "Advances of cobalt nanomaterials as anti-infection agents, drug carriers, and immunomodulators for potential infectious disease treatment," Pharmaceutics, vol. 14, no. 2351, pp. 1–21, 2022.
[3] F. M. Eslamiehe; M. Mashreg hi; M. M. Matin, "Advancing colorectal cancer therapy with biosynthesized cobalt oxide nanoparticles: A study on their antioxidant, anti-bacterial, and anticancer efficacy," Cancer Nanotechnology, vol. 15, no. 22, pp. 1–30, 2024.
[4] S. Ali Haider, "The Ethical Dilemma of Green Economy: Examining the Human and Environmental Costs of Cobalt Mining in DRC," Global Journal of Human-Social Science: Geography, Geosciences, Environmental Science & Disaster Management, vol. 23, no. 2, pp. 30–37, 2023.
[5] S. M. Alqahtani; D. Sur, A. Altharawi; A. H. Zwamel; T. Aldakhil, "Sustainable innovative nanofibers containing cobalt-MOF: A dual-action solution for microbial and chemical wastewater contamination," Frontiers in Chemistry, 2025, pp. 1–11.
[6] J. López; "The role of chemical sensors in environmental monitoring," International Journal of Advanced Chemistry Research, vol. 4, no. 2, pp. 404–406, 2022.
[7] H. Naser; K. Alabid, "Prepration of a Selective Electrode Based on a Modified Carbon Paste for Determination of Phenol in Water Solution and study it's by Potential Method" Tishreen University journal for Research and Scientific studies - Basic Sciences series, , vol. 44 no. 3 ,pp. 83–102, 2022.
[8] H. Naser; I. Basma, "Manufacturing of a selective electrode using modified graphite to Determine silver ion in aqueous Solution using Cyclic Voltammetry (CV) " Tishreen University journal. Bas. Sciences series, vol. 41 no. 3 ,pp. 75–92, 2019.
[9] M. Uppal; M. Surana, "Fabrication of ion-selective membrane for potentiometric assessment of cobalt ion," Journal of Emerging Technologies and Innovative Research, vol. 5, no. 12, pp. 69–75, 2018.
[10] R. Razavi; P. Safaee Mehr, "Cobalt ion selective electrode based on 2-(1-Chloroethyl)-5-(2,4-Dimethoxybenzylidene)-1,3-Dioxane-4,6-Dione," Journal of Environmental and Bioanalytical Electrochemistry, vol. 1, no. 1, pp. 43–52, 2025.
[11] N. Habibi; G. Rounaghi, M. Ebrahimi, "Graphite disk lanthanum(III)-selective electrode based on Kryptofix-22DD," International Journal of Environmental Analytical Chemistry, pp. 1–12, 2019.
Retrieved from: http://doi.org/10.1080/03067319.2019.1625338
[12] A. Saefurohman; N. Buchari; I. Syoni, "Potentiometric Measurement of Polymer–Membrane Electrodes Based on Lanthanum," 4th International Conference on Mathematics and Natural Sciences, vol. 1589, pp. 159–163, 2014.
[13] M. R; Jalali Sarvestani; R. Ahmadi, "Determination of Cobalt (II) by a New Membrane Coated Graphite Electrode Based on 6-Chloro-11-azabenzo[a]phenothiazin-5-one as a neutral ion carrier," Journal of Applied Chemical Research, vol. 13, no. 2, pp. 18–35, 2019.
[14] F. F. Saeed; H. J. Mohammed; A. Hamzah, "Potentiometric ion-selective electrode determination of cobalt (II) based on crafted thia polymeric crown ether SPCE-Co2+," Physis of Fluids, 2023.

[15] S. M. Ahamkara; N. V. Thakkar, "Preparation and study of an epoxy resin-based cobalt (II) ion-selective electrode using a cobalt (II) complex," Journal of Indian Chemical Society, vol. 79, pp. 90–91, 2002.
[16] J. H. Kim; J. W. Hummel; A. Sudduth, "Evaluation of phosphate ion-selective membrane and cobalt-based electrodes for soil nutrient sensing," American Society of Agricultural and Biological Engineers (ASABE) Proceedings, vol. 50, no. 2, pp. 415–425, 2007.
[17] S. Khalil; M. El-Sharnouby, "Construction of a Highly Selective Membrane Sensor for the Determination of Cobalt(II) Ions," Chemosensors, vol. 9, no. 86, pp. 1–10, 2021.
[18] C. Wardak; M. Grabarczyk, "Single-Piece all-solid-state Co(II) ion-selective electrode for cobalt monitoring in real samples," International Agrophysics, pp. 17–24, 2020.
[19] M. Jawed; M. Ahmad; A. Ayaz; M. Abdullah; Md Tanwir; L. Mohammad, "Science of Advanced Materials," Science of Advanced Materials, vol. 16, no. 2, pp. 209–216, 2024.