مجلة جامعة طرطوس للبحوث والدراسات العلمية_ سلسلة العلوم الأساسية المجلد (١٠) العدد (٣) ٢٠٢٦

Tartous University Journal for Research and Scientific Studies –Basic Sciences Series Vol. (10) No. (3) 2026

المقارنة بين مسريين انتقائيين لفيتاميني B_1 وB_6 من حيث التصنيع والشروط المثلى اعتماداً على معجونة الكربون المعدلة

أ.د. هاجر ناصر *

هبه علي ناصر **

(تاريخ الإيداع ١٦/ ١١/ ٢٠٢٥ – تاريخ النشر ٤/ ٥/ ٢٠٢٦)

□ ملخّص □

تمت المقارنة من حيث التصنيع، والشروط المثلى بين حساسين الكتروكيميائيين يمتازان بالبساطة، والسرعة لتحديد تركيز كلوريدات الثيامين المعروفة باسم (vitamin B_1)، وكلوريدات البيريدوكسين المعروفة باسم (vitamin B_6). حيث تم تشكيل معقد لكلوريد الثيامين مع كلوريد الزنك، ومعقد لكلوريد البيريدوكسين مع كلوريد الكوبالت كمبادلين أيونيين في مسرى عجينة الكربون، ودي بوتيل فتالات وزيت البارافين كملدنين.

يُبدي المسرى الانتقائي لفيتامين B_1 استجابة نرنستية ضمن مجال تراكيز (9.47×10^{-6}-1×10^{-2}) mol/L ضمن مجال درجة حرارة ^0C(25-35)، ومجال حموضة يتراوح بين pH(4-6). حيث أعطى ميل نرنستي 28.715±2 mv/decade كما أعطى زمن الاستجابة 60sec، بينما يُبدي المسرى الانتقائي لفيتامين B_6 استجابة نرنستية ضمن مجال تراكيز متقارب mol/L (1×10^{-6}-1×10^{-2})، وضمن مجال أوسع من درجة حرارة ^0C(20-40)، وحموضة أخفض تتراوح بين pH(2-4)، كما أعطى ميل نرنستي 56.206±2mv/decade، وزمن الاستجابة أقل 45sec . تبيَّن من خلال حساب معاملات الانتقائية باستخدام طريقة الكمون الموافق أن المسريين المقترحين يبديان انتقائية عالية للفيتامينين بوجود عدد من الأيونات المعيقة. تمت مقارنة نتائج المسريين المقترحين بطريقتين مرجعيتين من خلال حساب معاملي فيشر، وستودنت لعينة من الأرز تبين عدم وجود فروقات بين الطريقتين المقترحة والمرجعية، وبالتالي إمكانية اعتماد الطريقتين لتحديد تراكيز الفيتامينين(B_1 , B_6) في العينات الصيدلانية والغذائية.

الكلمات المفتاحية : كلوريدات الثيامين، كلوريدات البيريدوكسين، مساري انتقائية، عجينة الكربون.

* أستاذ– قسم الكيمياء– كلية العلوم – جامعة اللاذقية– اللاذقية– سورية.

** طالبة دكتوراه– قسم الكيمياء– كلية العلوم– جامعة اللاذقية– اللاذقية– سورية.

مجلة جامعة طرطوس للبحوث والدراسات العلمية_ سلسلة العلوم الأساسية المجلد (١٠) العدد (٣) ٢٠٢٦

Tartous University Journal for Research and Scientific Studies –Basic Sciences Series Vol. (10) No. (3) 2026

A Comparison of two Selective Electrodes for Vitamins B_1 and B_6 in terms of Fabrication and Optimal Conditions Based on Modified Carbon Paste

Dr. Hajar Nasser *
Hiba Ali Nasser **

(Received 16/11/2025.Accepted 4/5/2026)

□ABSTRACT □

a comparative study was made between two rapid and simple electrochemical sensors from manufacturing and optimal conditions for determination the concentration of thiamine hydrochlorid (vitamin B_1) and pyridoxine hydrochloride (vitamin B_6). two ion exchangers was prepared as thiamine hydrochlride complex with zinc chloride and pyridoxine hydrochloride complex with cobalt chloride and used Dibutyl phthalate and paraffin oil as plasticizers.

Nernstian response of vitamin B_1 selective electrode was in range concentation of (9.47×10^{-6}-1×10^{-2}) mol/L at a temperature range of (25–35)°C and a pH range of (4–6). The Nernstian slop was 28.715±2 mV/decade and a response time of 60 seconds. In contrast, the Nernstian response of vitamin B_6 selective electrode was relatively narrow concentration range (1×10^{-6} - 1×10^{-2}) mol/L and a wider temperature range (20–40°C) and lower pH range (2–4). The Nernstian slop was 56.206±2 mV/decade and a shorter response time of 45 seconds. Selectivity coefficients calculated using the matched potential method indicated that the two proposed electrodes exhibit high selectivity for vitamin B_1 and vitamin B_6 in the presence of various interfering ions.

The results of the two proposed electrodes were compared with two reference methods using Fisher and Student's coefficients for a rice sample. No significant differences were found between the proposed and reference methods, thus confirming the applicability of both methods for determining the concentrations of vitamins B_1 and B_6 .

Keywords: Thiamin hydrochloride, pyridoxine hydrochloride,ion selective electrodes, paste carbon electrode.

*Professor, Department of Chemistry, Faculty of Science, Latakia University, Syria.
**PhD Student, Department of Chemistry, Faculty of Science, Latakia University, Syria.

مقدمة:

في ظل التقدم الصحي والغذائي الذي يشهده العالم، لا يزال نقص الفيتامينات يمثل تحديًا عالميًا يؤثر على ملايين البشر، خاصة في الدول النامية، لكنه لا يقتصر فقط على هذه الدول، إذ يمكن أن يصيب المجتمعات المتقدمة أيضاً. يرتبط نقص بعض الفيتامينات بزيادة خطر الإصابة بالأمراض المزمنة والخطيرة، بما في ذلك السرطان، والخرف، والأمراض المعدية.

تُقسم الفيتامينات إلى نوعين رئيسيين: الفيتامينات الذوابة بالدهون، والفيتامينات الذوابة بالماء.

من أهم الفيتامينات الذوابة في الماء فيتامينات (B-complex) التي تتكون من مجموعة من ثمانية فيتامينات. يرتبط نقص فيتامينات B بعدد من الاضطرابات العصبية، إلى جانب مجموعة واسعة من الحالات المرضية الأخرى(Barker,2023; Hanna et al, 2022; Kennedy, 2016). من أبرز هذه الفيتامينات: فيتامين B_1 أو مايُعرف بالثيامين و فيتامين B_6 أو مايُعرف بالبيريدوكسين.، حيث تشير الدراسات إلى أن نقص هذين الفيتامينين يسبب مشاكل صحية متعددة(Kaur, 2015; Bellows et al, 2012)، لذلك أصبح من الضروري تحديد تركيز الفيتامينين بطرائق تحليلية متعددة. وقد تم استخدام العديد من الطرائق التحليلية لتحديد تركيز فيتاميني B_1 و B_6 في العينات النقية، والدوائية، وأهمها الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء HPLC (Yefimov, 2022; Hossain et al, 2019; Köseoğlu, 2022; Chamkouri et al.)، والطرائق الطيفية (Rahman et al, 2025., Ibrahim, 2022; Khudhair et al 2019; Hidayati et al, 2023)، إذ تمتلك هذه الطرائق خصائص جيدة من ناحية الانتقائية، والحساسية العاليتين، إلا أنها تتطلب وقت طويل للتحليل، وتكلفة باهظة، ومعالجة مسبقة للعينات.

وبالمقارنة مع الطرائق السابقة، تعد الطرائق الكهروكيميائية خياراً بديلاً واعداً نظراً لبساطتها، تكلفتها المنخفضة، حساسيتها العالية، سهولة تصنيعها. وتعد المساري الانتقائية للأيونات (Ion Selective Electrodes) من أبرز هذه الطرائق، وهي عبارة عن حساسات كهروكيميائية تستجيب بشكل خاص لأيونات معينة بوجود أيونات أخرى، وتعتمد على تغير كمون المسرى بتغير تركيز الأيون المدروس. وقد عرَّفت IUPAC الحساس الكيميائي على أنه جهاز يحوّل المعلومات الكيميائية، مثل تركيز مكوّن واحد في العينة إلى إشارة قابلة للاستخدام التحليلي (Karimi-Maleh et al 2020; Baranwal et al, 2022; Huang et al, 2021; Kiani-Anboui & Mozafari, 2023). تصنف الحساسات حسب الية العمل والتركيب إلى نوعين رئيسيين هما: المساري التي تعتمد على الطرائق الفولط أمبيرومترية والمساري الكمونية. ونظرًا لبساطة التشغيل وتنوع الحساسات الكهروكيميائية، من المتوقع أن تكون هذه الحساسات جيل المستقبل في أنظمة التحليل. لذلك، ركز العديد من العلماء والباحثين على تصميم وتصنيع حساسات كهروكيميائية عالية الانتقائية والحساسية لتحليل المركبات المختلفة مثل الأدوية، والأغذية، والملوثات البيئية. من بين هذه الحساسات تم تصنيع وتوصيف عدد من المساري لتحديد تركيز فيتاميني B_1 وB_6 في العينات المختلفة (David et al, 2015; Tesfaye et al, 2023; Kalayci, 2024).

أهمية البحث وهدفه:

يهدف البحث إلى تطوير وتحديث الطرائق التحليلية للكشف والتحديد في المواد النقية والغذائية بطريقة سهلة وميدانية، واستخدام هذه الطرائق في المراقبة الدورية الصحية. حيث تكمن أهداف البحث بمقارنة المادة الفعالة والكاشف بالإضافة إلى مقارنة الشروط المثلى التقنية (نسبة المكونات، زمن التجاوب، زمن الثبات)، والتحليلية (الميل النرنستي، درجة الـ pH، درجة الحرارة) لعمل المسربين المقترحين، ثم إجراء الدراسة الإحصائية على محاليل عيارية (الصحة، الدقة) وقياس عينات واقعية 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.

4- ميزان تحليلي بدقة 0.0001 من نوع Sartorius.

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

6- جهاز IR من شركة Jasco اليابانية نموذج FT/IR-410

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

المواد المستخدمة:

استخدمت مجموعة من المواد الكيميائية النقية لإنجاز هذا البحث وهي :

1- بيريدوكسين هيدروكلوريد (B_6) عياري نقاوة 99% إنتاج شركة TMMEDIA.

2- ثيامين هيدروكلوريد(B_1) عياري نقاوة 99% إنتاج شركة TITAN BIOTECH LID

3- زيت البارافين إنتاج شركة Merck

4- Dibutyl phthalate(DBPH) إنتاج شركة Merck

5- Dioctyl phthalate (DOPH) إنتاج شركة BDH

6- Bis(2-ethyl hexyl) Sebacat إنتاج شركة Merck

7- تري إيتانول أمين (TEA) إنتاج شركة Merck

8- كلوريد الزنك نقاوة 99% إنتاج شركة Chem lab

9- كلوريد الكوبالت نقاوة 99% إنتاج شركة Chem lab

10- حمض كلور الماء نقاوة 37% إنتاج شركة Loba Chem

11- هيدروكسيد الصوديوم نقاوة 99% إنتاج شركة Eurolab

12- غرافيت نقي 99%

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

طرائق البحث:

اعتُمد أسلوب البحث العلمي التطبيقي القائم على مقارنة الية تصنيع المسريين بالإضافة لمقارنة الشروط التقنية والتحليلية للمسريين المصنعين وفق الآتي:

1- المقارنة من حيث تحضير الزوج الأيوني لمسريي فيتاميني B_1 و B_6:

تم تحضير الزوج الأيوني لمسرى الثيامين هيدروكلوريد من خلال إضافة 2mmol 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.

أما الزوج الأيوني لمسرى البيريدوكسين هيدروكلوريد فقد تم تحضيره بإضافة 2mmol من البيريدوكسين هيدروكلوريد ذي درجة pH=3.5 إلى 1mmol من كلوريد الكوبالت المائي مع التحريك المستمر، ثم التعديل باستخدام محلول NaOH ذي التركيز 0.1mol/L حتى pH=8-9 ، لنلاحظ تشكل راسب بلون أبيض مائل إلى الزهري هو عبارة عن معقد للبيريدوكسين هيدروكلوريد مع أيون الكوبالت. تم ترشيح الراسب، وغسله بالماء المقطر، وتركه ليجف بدرجة حرارة الغرفة.

2- تحضير مسرى عجينة الكربون:

تم تحضير مسرى عجينة الكربون المعدل لكلا المسريين في طبق بتري، عن طريق خلط مسحوق الغرافيت بعناية مع الزوج الأيوني بنسب متفاوتة، ثم إضافة الملدن(DBPT بالنسبة لمسرى فيتامين B_1 وزيت البارافين لمسرى فيتامين B_6)، والخلط جيداً لتتشكل العجينة. ليتم بعد ذلك حفظ العجائن الناتجة لمدة 24 ساعة بدرجة حرارة البراد(Issa et al, 2017; Vaze & Srivastava, 2008).

3- تشكيل خلية المسرى:

تمت تعبئة العجائن للمسريين 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(Pires et al, 2008; Shakir, 2016).

4- المقارنة من حيث نسبة المكونات:

تمت مقارنة نسبة المادة الفعالة على استجابة المسريين المقترحين من خلال رسم تغيرات الاستجابة الكمونية لهما كتابع للتركيز المولاري للفيتامينين، حيث تمت الدراسة ضمن مجال نسبة مادة فعالة بين (١-١٢)% عند نسبة ثابتة من الغرافيت والملدن وهي (1:1) أو (1:2).

5- المقارنة من حيث نوع الملدن المستخدم:

بعد تحديد نسبة المادة الفعالة لكل مسرى، تمت الدراسة باستخدام عدد من الملدنات ودراسة تأثير كل ملدن على استجابة المسريين المقترحين عند النسبة المثلى من المادة الفعالة، ثم تحديد نوع الملدن الأمثل لكل مسرى على حدى.

6- مقارنة pH الوسط:

تمت مقارنة تأثير مجال pH الوسط على استجابة كمون المسربين المقترحين عن طريق غمر المسربين بوجود مسرى pH ضمن محلول بتركيز (0.01mol/L) لكل فيتامين، حيث تم تغيير قيمة pH الوسط باستخدام NaOH و HCL بتركيز mol/L(1-0.1)، وقياس قيمة الكمون الموافق(Santos et al, 2010).

7- مقارنة زمن استجابة وحياة المسربين المقترحين:

يُعبر زمن الاستجابة عن الزمن اللازم لبلوغ قيمة ثابتة للكمون للمسربين المقترحين لفيتاميني B_1 و B_6 ، حيث تم غمر المسربين بمحاليل بتراكيز مختلفة وتحديد الزمن اللازم للوصول إلى الاستجابة. كما تم تحديد عمر المسربين من خلال قياس استجابة المسربين لمحلول بتركيز معين لفترة زمنية تراوحت بين الشهرين إلى ثلاثة أشهر.

8- مقارنة تأثير درجة الحرارة:

تمت مقارنة تأثير تغير درجة الحرارة على استجابة المسربين المقترحين، حيث تمت الدراسة على محلول بتركيز (0.01mol/L) لكلا الفيتامينين ضمن مجال حراري تراوح بين ^0C(15-45)، وذلك بمراقبة التغير الحراري على جهاز قياس الـ pH الذي يحتوي على مقياس حراري آلي.

9- مقارنة انتقائية المسرى:

تُعد معاملات الانتقائية لكل مسرى جديد أحد أهم الخصائص التحليلية، لذلك حُسبت معاملات الانتقائية الكمونية للمسربين المقترحين باستخدام طريقة الكمون الموافق (Radić et al,2022).

10- التطبيقات العملية:

a-التطبيق على عينات عيارية:

تم تحضير المحاليل العيارية عن طريق تحضير محلول أم بتركيز 1×10^{-2}mol/L لكلا الفيتامينين والتمديد ببالون معايرة حجمه 25ml للوصول لتراكيز مختلفة ثم قياس الكمون الموافق لكل تركيز.

b-المقارنة مع عينات واقعية:

_ تحضير عينة الأرز: تم الاستخلاص من خلال أخذ عينة من الأرز وطحنها ثم وزنgr80 وإضافة 90ml من HCl(0.1M)، تم بعد ذلك التسخين مع التحريك على حمام مائي بدرجة حرارة ^oC 100 لمدة 30min، ثم تم الترشيح والتمديد حتى علامة السعة.

_ تحديد فيتامين B_1 بالطريقة 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(25-5) بأخذ حجوم مناسبة من محلول أم تركيزه 250µg/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. تم بعد ذلك أخذ 5ml من العينة المجهولة وأضيفت إلى بالون معايرة سعة25ml وتمم الحجم بـHCl(0.1N) حتى علامة السعة (Yazid et al, 2018).

_ تحديد فيتامين B_6 بالطريقة المرجعية: تعتمد الطريقة المرجعية على تحديد فيتامين B_6 بطريقة طيفية لونية بالاعتماد على تشكيل معقد بين الفيتامين B_6 وأيونات الحديد الثلاثي، حيث تم تحضير سلسلة عيارية لفيتامين B_6 بأخذ الحجوم المناسبة من المحلول الأم، وإضافتها إلى بالون معايرة 25ml، ثم يضاف إليها 0.5ml من المحلول المنظم له درجة حموضة pH=3 (المحضر بإضافة 22.3ml من حمض كلور الماء ذي التركيز

0.1mol/L و50ml من فتالات البوتاسيوم ذي التركيز 0.1mol/L إلى بالون معايرة حجمه 100ml، ثم يتمم الحجم بالماء المقطر حتى علامة السعة) و7ml من $(NH_4Fe(SO_4)_2.12H_2O)$ ذي التركيز 0.1mol/L ثم يتمم الحجم بالماء المقطر حتى علامة السعة، فلُحظ تشكل معقد بلون أحمر يترك ليستقر لمدة 15min، ثم بعد ذلك تُقاس امتصاصية السلسلة العيارية عند طول موجة أعظمي λ_{max}=465nm ورسم الخط البياني الناتج. تم أخذ 5ml من العينة المجهولة وأضيف إليها نفس الإضافات السابقة، ثم تمم الحجم بالماء المقطر حتى علامة السعة (Cioroi et al, 2009).

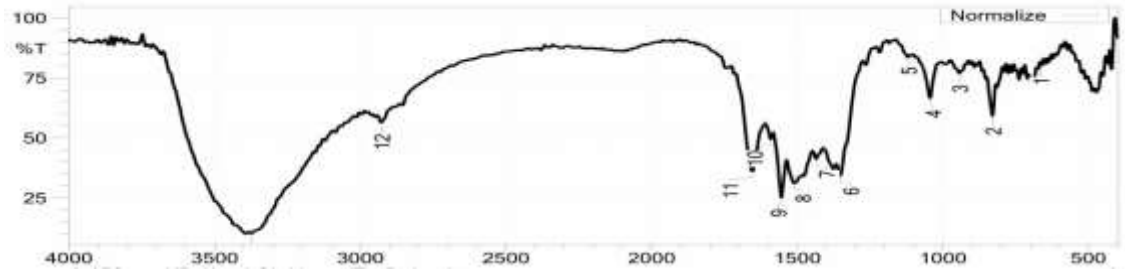
النتائج والمناقشة:

1- المقارنة من حيث تحضير الزوج الأيوني للمسربين:

تم التأكد من المعقد المتشكل بين فيتامين B_1 و كلوريد الزنك من خلال طيف IR للراسب المتشكل. حيث 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 $1668.43cm^{-1}$ 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.

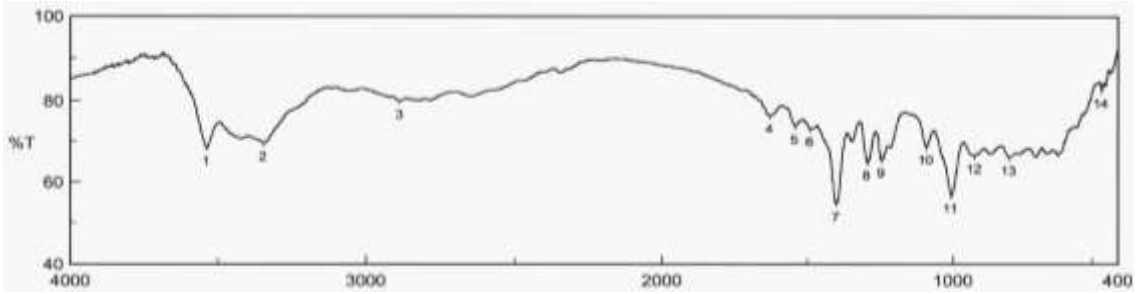
– تشكل قمة عند 661.58 دليل على تشكل رابطة بين Zn-Cl



شكل (1): طيف IR للمعقد المنشكل بين فيتامين B_1 و كلوريد الزنك

كما تم التأكد من المعقد المتشكل بين فيتامين B_6 و كلوريد الكوبالت من خلال طيف IR للراسب المتشكل. حيث يظهر الفرق بين طيفي IR للبيريدوكسين هيدروكلوريد والمعقد المتشكل من خلال مايلي:

– يُظهر طيف IR للمعقد انزياحات في القمم العائدة لـ OH الموجودة في البيريدوكسين هيدروكلوريد، لتصبح $3540.67cm^{-1}$,$3342.03cm^{-1}$ مع اختفاء عصابة الامتصاص $3095.19cm^{-1}$ العائدة لزمرة OH التي ارتبطت بالشاردة المعدنية دليل على تشكل المعقد الجديد.

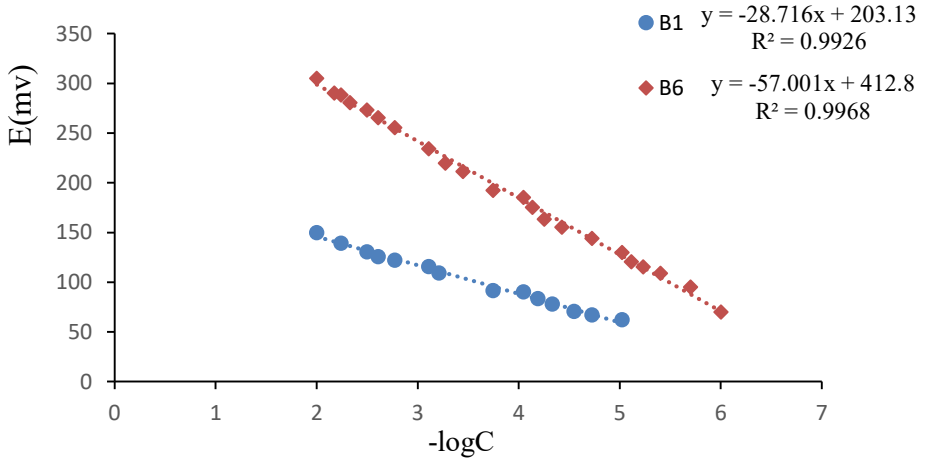


شكل (2): طيف IR للمعقد المنشكل بين فيتامين B_6 و كلوريد الكوبالت

2– المقارنة من حيث نسبة مكونات عجينة الكربون:

تمت مقارنة نسبة المكونات على استجابة المسريين المقترحين من خلال رسم تغيرات الاستجابة الكمونية لهما كتابع للتركيز المولاري للفيتامينين الشكل (1)، حيث تمت الدراسة ضمن مجال تراكيز يتراوح بين $(1\times10^{-7}\text{-}1\times10^{-2})$mol/L باستخدام ملدنات مبدأية، وهي DBPT بالنسبة لمسرى فيتامين B_1، وزيت البارافين بالنسبة لمسرى B_6. إذ تم خلط كميات مختلفة من مسحوق الغرافيت مع الزوج الأيوني لكل فيتامين على حدى ضمن نسبة مكونات تراوحت بين بين (1–12)% (وزن/وزن) مع المادة الملدنة.

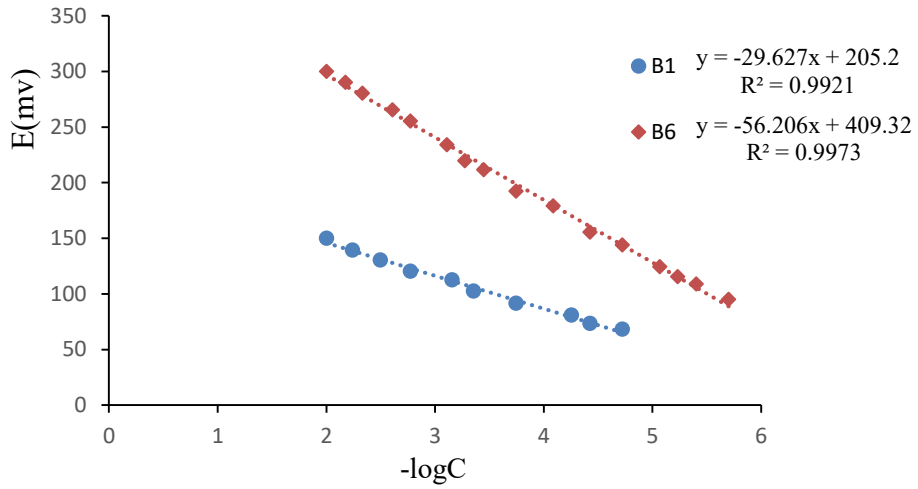
لُحظ من خلال الدراسة أن المسرى الانتقائي لفيتامين B_1 يُبدي أفضل استجابة عندما كانت نسبة الزوج الأيوني 10%، وكانت نسبة الملدن إلى مسحوق الغرافيت (1:1)، حيث أعطى المسرى أفضل ميل نرنستي 28.715 mv/decade ضمن مجال خطي يتراوح بين mol/L $(9.47\times10^{-6}\text{-}1\times10^{-2})$. أما بالنسبة للمسرى الانتقائي لفيتامين B_6 فقد لُحظ أن المسرى لايبدي أي استجابة عندما كانت نسبة الملدن إلى مسحوق الغرافيت (1:1) ، إذ أعطى أفضل استجابة عند نسبة زوج أيوني 7% ونسبة ملدن إلى مسحوق غرافيت (2:1)، كما أعطى المسرى أفضل ميل نرنستي56.206 mv/decade ضمن مجال خطي قريب يتراوح بين mol/L $(1\times10^{-2}\text{-}1.9\times10^{-6})$.



شكل (3): مقارنة تأثير تغير نسبة المادة الفعالة على استجابة المسريين الانتقائيين لفيتامينيB1 و B6

3- المقارنة من حيث نوع الملدن المستخدم:

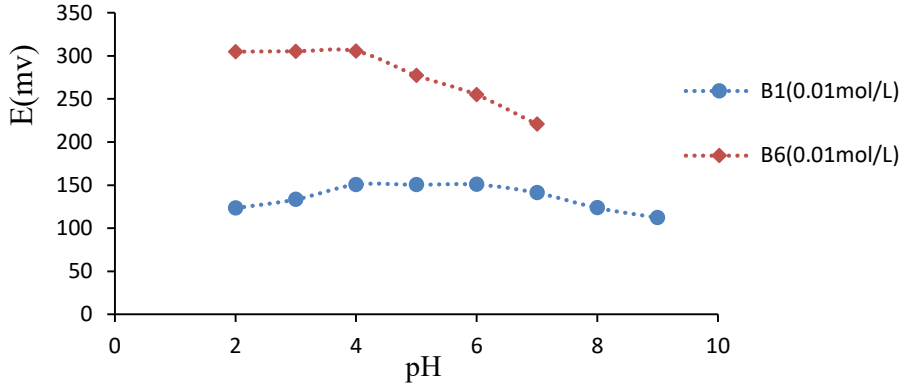
تمت المقارنة من حيث نوع الملدن المستخدم لكل مسرى وتأثيره على استجابة هذا المسرى الشكل (2)، حيث تمت الدراسة باستخدام عدد من الملدنات وهي (زيت البارافين Bis(2-ethyl hexyl) ,DOPH ,(DBPH Seb,TEA، فلُحظ أن المسريين لايعطيان أي استجابة عند استخدام الملدن TEA أما بالنسبة لباقي الملدنات فقد أعطى المسرى الانتقائي للفيتامين B_1 أفضل استجابة وأقرب قيمة للميل النرنستي عند استخدام DBPH عند نسبة زوج أيوني 10%. أما بالنسبة للمسرى الانتقائي لفيتامين B_6، فلُحظ أن المسرى أعطى أفضل استجابة وأقرب قيمة للميل النرنستي عند استخدام زيت البارافين بنسبة (2:1) (زيت بارافين: غرافيت).



شكل (4): مقارنة نوع الملدن وتأثيره على استجابة المسريين المقترحين (DBPH بالنسبة لفيتامين B_1 وزيت البارافين بالنسبة لفيتامين (B_6)

4- مقارنة pH الوسط:

يبين الشكل (3) الذي يمثل تأثير تغير مجال الـpH على استجابة المسريين المقترحين، أن الكمون يبقى ثابتاً ضمن مجال pH=(4-6) بالنسبة للمسرى الانتقائي لفيتامين B_1 ، حيث أنه عند pH<4 تنخفض قيم الكمون بسبب تأثير أيونات الهيدروجين التي تسبب إعاقة لأيونات الثيامين، وبالمقابل فإنه عند pH>6 يبدأ فيتامين B_1 بفقدان بروتون من حلقة البيريدينيوم ، أما بالنسبة للمسرى الانتقائي لفيتامين B_6 ، فإن الكمون يبقى ثابتاً ضمن مجال pH=(2-4) ، ويعود ذلك إلى أن ارتفاع قيمة الـpH تؤدي إلى تغير تركيب الفيتامين ضمن المحلول المدروس من الشكل الشاردي إلى غير الشادري . وبالتالي يمكننا القول أن المسرى المقترح لفيتامين B_1 يمكن أن يعمل في الوسط الحمضي الضعيف بينما يعمل المسرى المقترح لفيتامين B_6 في الوسط الحمضي القوي.

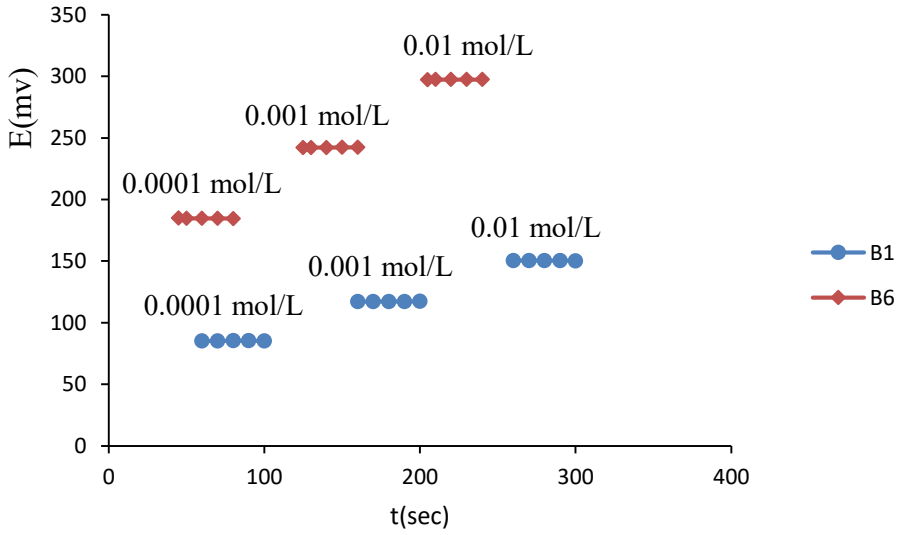


شكل (3): مقارنة تأثير تغير مجال pH الوسط على الاستجابة الكمونية لمسريين المقترحين.

5- مقارنة زمن استجابة وحياة المسريين المقترحين:

لُحظ من الشكل (4)، أن زمن الاستجابة بالنسبة للمسرى المقترح لفيتامين B_1 حوالي 60sec بينما يصل إلى 45sec بالنسبة للمسرى المقترح لفيتامين B_6، كما أن زمن الاستجابة لايتغير سواء تم نقل المسريين من تركيز مرتفع إلى تركيز منخفض أو العكس كذلك تمت مراقبة تغيرات الخصائص التحليلية للمسرى المقترح، ولُحظ

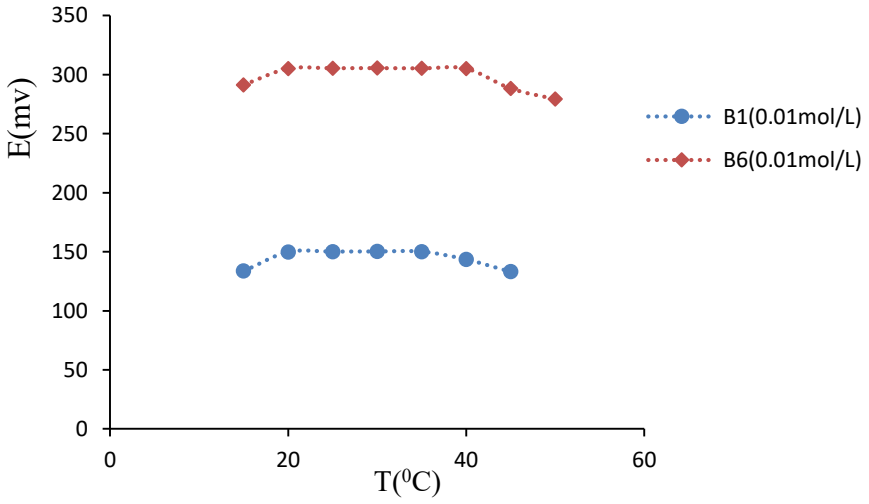
من خلال القياس الدوري لتركيز (1×10^{-3}mol/L) إمكانية استخدام المسرى المقترح لفيتامين B_1 لمدة شهرين من دون أن يحدث تغيير يذكر في خصائص المسرى حيث لم يُلحظ تغيير ملحوظ على قيمة الكمون ضمن الفترة المذكورة، كما بقي زمن استجابته ثابتاً وكذلك حافظ على قيمة ثابتة للميل النرنستي بينما يمكن استخدام المسرى المقترح لفيتامين B_6 لأكثر من ثلاثة أشهر. تبين من خلال الدراسة أن زمن استجابة المسرى المقترح لفيتامين B_6 أقل من زمن استجابة المسرى المقترح لفيتامين B_1، كما أن عمر هذا المسرى أكبر.



شكل (4): مقارنة زمن الاستجابة للمسريين المقترحين

6- مقارنة تأثير درجة الحرارة:

يبين الشكل (5) أن المسرى المقترح لفيتامين B_1 يُعطي استجابة جيدة ضمن مجال درجة حرارة (25-35)^{0}C أما المسرى المقترح لفيتامين B_6 فيعطي استجابة جيدة ضمن مجال درجة حرارة ^{0}C (20-40) ، حيث لم يُلحظ تغير ملحوظ على قيمة كمون كلا المسريين ضمن هذين المجالين. وبالتالي فإن الدراسة تُظهر أن المسرى المقترح لفيتامين B_6 يعمل ضمن مجال حراري أوسع.



شكل (5): مقارنة تأثير درجة الحرارة على استجابة المسريين المقترحين

7- مقارنة انتقائية المسرى:

تم حساب معامل الانتقائية لكلا المسريين من خلال العلاقة التالية:

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

جدول (1): قيم معاملات الانتقائية الكمونية للمسريين المقترحين المقاسة بطريقة الكمون الموافق

الأيون المعيق	معامل الانتقائية لفيتامين B1	معامل الانتقائية لفيتامين B6
B_1	——	1.33×10^{-3}
B_6	4×10^{-3}	—
B_{12}	—	8×10^{-3}
Cu^{2+}	4×10^{-2}	4×10^{-2}
K^{+}	8×10^{-4}	4×10^{-3}
Na^{+}	8×10^{-4}	4×10^{-3}
Zn^{2+}	8×10^{-2}	8×10^{-2}
Mg^{2+}	4×10^{-2}	4×10^{-3}

يوضح الجدول (1) القيم الصغيرة لمعاملات الانتقائية الكمونية وبالتالي فإن المسريين ($Zn\text{-}B_1$) و (Co- B_6) يبديان انتقائية عالية لفيتاميني B_1 و B_6 على التوالي بوجود عدد من الأيونات المعيقة حيث كانت جميع قيم معامل الانتقائية أصغر من 1 (UMEZAWA, Y et al,2000).

8- التطبيقات العملية:

التطبيق على عينات عيارية:

تم استخدام المسريين المقترحين بنجاح لتحديد تركيز فيتاميني(B_1 , B_6) في العينات العيارية بالاعتماد على الجزء الخطي المفيد تحليلياً من المنحنيين العياريين للمسريين المقترحين، تم بعد ذلك التأكد من صحة ودقة الطريقة عن طريق القيام بالدراسة الإحصائية للنتائج:

الجدول (2): تحديد تركيز فيتامينين في المحاليل المائية النقية بوساطة خليتي المسريين المقترحين، حيث عدد مرات القياس=٣:

القيمة المأخوذة mol/L	القيمة المتوسطة المقاسة لفيتامين B_1 mol/L	القيمة المتوسطة المقاسة لفيتامين B_6 mol/L	الاسترجاعية للمسرى المقترح لفيتامين B_1 %	الاسترجاعية للمسرى المقترح لفيتامين B_6 %	الانحراف المعياري للمسرى المقترح لفيتامين B_1	الانحراف المعياري للمسرى المقترح لفيتامين B_6	الانحراف المعياري المئوي للمسرى المقترح لفيتامين B_1 RSD%	الانحراف المعياري المئوي للمسرى المقترح لفيتامين B_6 RSD%
1×10^{-5}	1.03×10^{-5}	9.932×10^{-6}	103.00	99.32	1.73×10^{-7}	2.17×10^{-7}	1.68	2.17
1×10^{-4}	9.61×10^{-5}	1.018×10^{-4}	96.10	101.80	9.24×10^{-7}	2.89×10^{-7}	0.96	0.28
1×10^{-3}	9.75×10^{-4}	1.016×10^{-3}	97.50	101.60	1.21×10^{-5}	4.51×10^{-6}	1.24	0.44
1×10^{-2}	1.02×10^{-2}	1.032×10^{-2}	102.00	103.20	1.14×10^{-4}	3.61×10^{-5}	1.12	0.35

تبين النتائج دقة الطريقتين المتمثلة بالقيم المنخفضة للانحراف المعياري والمعياري المئوي، وصحتها متمثلة بالاسترجاعية التي لاتتجاوز الحد المسموح %(110_90).

a- المقارنة مع عينات واقعية:

تم تحديد تركيز الفيتامينين باستخدام المسريين المقترحين في عينة أرز، وكانت النتائج موضحة في الجدول (3).

جدول (3): تركيز الفيتامينين في عينة الأرز باستخدام المسريين المقترحين بالطريقة الكمونية

الفيتامين المدروس	التركيز الوسطي mg/100gr	الانحراف المعياري	الانحراف المعياري المئوي
فيتامين B_1	0.104	0.0061	4.14
فيتامين B_6	0.152	0.00041	0.27

تم بعد ذلك تحديد تركيز الفيتامينين في عينة الأرز بطرائق مرجعية خاصة لكل فيتامين والمقارنة بين الطريقتين، ووضحت النتائج في الجدول (4).

جدول(4): مقارنة النتائج بطرائق مرجعية

الفيتامين المدروس	التركيز بالطريقة المرجعية mg/100gr	التركيز بالطريقة المقترحة mg/100ml	معامل فيشر	معامل ستودنت
فيتامين B_1	0.102	0.104	1.428	0.323
فيتامين B_6	0.153	0.152	٧,٦٩	0.757
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

بمقارنة النتائج التي تم الحصول عليها عند استخدام المسريين المقترحين بالطريقتين المرجعيتين تبين وجود توافق جيد بين النتائج التي تم الحصول عليها بالطريقتين المقترحتين، ونتائج الطريقتين المرجعيتين، حيث أن قيمة معاملي فيشر وستودنت لكلا العينتين لم تتجاوزا 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 الطريقتين المقترحتين كطرائق تحليلية لتحديد تركيز كل من فيتاميني B_1 و B_6 في العينات الغذائية.

الاستنتاجات:

- تمت المقارنة من حيث تحضير الزوج الأيوني للمسريين المقترحين فلحظ أن الزوج الأيوني الأنسب لفيتامين B_1 ، تم تحضيره من تفاعل أيون الزنك مع الثيامين هيدروكلوريد بنسبة 1:2 في وسط قلوي حيث أعطى ميل نرنستي 28.715mv/decade ، بينما تم تحضير الزوج الأيوني الأنسب للمسرى المقترح لفيتامين B_6، من تفاعل أيون الكوبالت مع البيريدوكسين هيدروكلوريد في وسط قلوي وأعطى ميل نرنستي 56.206±2mv/decade.
- لُحظ من خلال مقارنة نسبة الزوج الأيوني المثلى في عجينة الكربون أن النسبة المثلى في المسرى المقترح لفيتامين B_1 هي % 10 بينما كانت 7% بالنسبة للنسبة المثلى للزوج الأيوني للمسرى المقترح لفيتامين B_6 حيث أعطى المسريين أفضل استجابة نرنستية عند هذه النسب.
- لُحظ من خلال مقارنة نوع الملدن الأمثل أن DBPH أعطى أفضل استجابة بالنسبة للمسرى المقترح لفيتامين B_1 ، أما بالنسبة للمسرى المقترح لفيتامين B_6، فقد كان زيت البارافين هو الملدن الأمثل بنسبة (2:1) مع مسحوق الغرافيت.

- لُحظ من الدراسة أن مسرى فيتامين B_1 يعمل ضمن مجال درجة حموضة (4-6)=pH، بينما كان المجال الأمثل للحموضة لمسرى B_6 (2-4)=pH، كما لُحظ أن استجابة المسرى المقترح لفيتامين B_1 تبقى نرنستية ضمن مجال درجة حرارة ^0C(25-35)، بينما استجابة المسرى المقترح لفيتامين B_6 تبقى نرنستية ضمن مجال درجة حرارة ^0C(20-40).
- تبين أن المسرى المقترح لفيتامين B_1 يحتاج 60sec حتى يُعطي قراءة ثابتة، ويمكن استخدامه لمدة 2months بدون أن يحدث تغير في القراءة أكثر من 2mv، أما المسرى المقترح لفيتامين B_6 فيحتاج 45sec حتى يُعطي قراءة ثابتة، ويمكن استخدامه لمدة 3months بدون أن يحدث تغير في القراءة أكثر من 2mv.
- لُحظ بدراسة تداخلات بعض الأيونات المعيقة عدم تأثر المسريين المقترحين بهذه الأيونات بشكل ملحوظ.
- طُبق المسريين المقترحين على محاليل عيارية وغذائية حيث أبديا صحة ودقة جيدتين.

التوصيات:

- تطوير الطرائق المقترحة باختيار مواد فعالة جديدة أو استخدام تقانة جديدة لتحديد الفيتامينين في المحاليل المائية.
- العمل على تطبيق الطريقتين لتحديد الفيتامينين في عينات غذائية أخرى

المراجع:

[1] BARKER, T. 2023, *Vitamins and human health: systematic reviews and original research. Nutrients* . USA.Vol.15 ,No.13,1-4.

[2] HANNA, M. JAQUA, E. NGUYEN, V.CLAY, J. B.2022, *Vitamins: functions and uses in medicine*. *Perm. J*. USA.Vol *26*,No.2,89-97.

[3] KENNEDY, D. O. 2016. *B vitamins and the brain: mechanisms, dose and efficacy—a review. Nutrients*, *8*(2), 68.

[4] KAUR, A. 2015. *Biological Functions of Vitamin B complex and effects on human health in both excess and deficiency levels*. *PharmaTutor*, *3*(11), 40-47.

[5] BELLOWS, L., MOORE, R., ANDERSON, J., & YOUNG, L. 2012. *Water-soluble vitamins: B-complex and vitamin C. Food and nutrition series. Health*, 9.312.

[6] YEFIMOV, S. V. 2022. *Comprehensive Analysis of a Multi-Component Injection Solution Containing Folic Acid, Tryptophan, Niacin, and Thiamine by HPLC*. *South Asian Res J Pharm Sci*, *4*(2), 41-47.

[7] HOSSAIN, M. F., RASHID, M., SIDHU, R., MULLINS, R., & MAYHEW, S. L. 2019. *A simplified, specific HPLC method of assaying thiamine and riboflavin in mushrooms. International journal of food science*, (1), 8716986.

[8] KÖSEOĞLU, S. Z. A. 2020. *Determination and evaluation of the pyridoxal, pyridoxine, and pyridoxamine forms of vitamin B-6 in plant-based foods in terms of healthy vegetarian nutrition*. *Progress In Nutrition*.

[9] CHAMKOURI, N., VAFAEIZADEH, M., MOJADDAMI, A., HOSSEINI, S. A., ISFAHANI, T. M., GOLKHAJEH, A. G., ... & MALAEKEH, S. M. A. *Determination of Vitamin B6, B9 and B12 in Halophytes by Solid Phase Extraction Followed by*.

[10] RAHMAN, G. N., & AHMAD, N. R. 2025. *A Smart, Sensitive Estimation of Thiamine Chloride Hydrochloride (Vitamin B1) in Pharmaceutical Preparations*

and Environmental Wastewater Samples: Application to Content Uniformity Testing. *Journal of Gastroenterology & Hepatology Reports. SRC/JGHR-188*, *6*(1), 2-4.

[11] IBRAHIM, M. M., & ELBASHIR, A. A. 2022. *Spectrofluorometric Methods For Determination Of Thiamine (Vitamin B1) In Pharmaceutical Formulations*. *European Journal of Biomedical*, *9*(6), 01-7.

[12] KHUDHAIR, A. F., SAEED, S. I., MARHOON, A. A., & ALESARY, H. F. 2019. *A new spectrophotometric method to determine vitamin B6 in pharmaceutical formation samples using a micelle form*. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 1234, No. 1, p. 012087). IOP Publishing.

[13] HIDAYATI, N., FIANTI, A., & ARNELA, M. 2023. *Study of boron complexation with pyridoxine: effect of interaction time, temperature, and amount of pyridoxine*. *IJFAC (Indonesian Journal of Fundamental and Applied Chemistry)*, *8*(2), 76-81.

[14] KARIMI-MALEH, H., KARIMI, F., ALIZADEH, M., & SANATI, A. L. 2020. *Electrochemical sensors, a bright future in the fabrication of portable kits in analytical systems*. *The Chemical Record*, *20*(7), 682-692.

[15] BARANWAL, J., BARSE, B., GATTO, G., BRONCOVA, G., & KUMAR, A. 2022. *Electrochemical sensors and their applications: A review*. *Chemosensors*, *10*(9), 363.

[16] HUANG, L., TIAN, S., ZHAO, W., LIU, K., & GUO, J. 2021. *Electrochemical vitamin sensors: A critical review*. *Talanta*, *222*, 121645.

[17] KIANI-ANBOUI, R., & MOZAFARI, Z. 2023. *A Novel QSPR Approach in Modeling Selectivity Coefficients of the Lanthanum-Selective Electrode*. *Analytical and Bioanalytical Electrochemistry*, *15*(12), 1031-1045.

[18] DAVID, I. G., FLOREA, M. A., CRACEA, O. G., POPA, D. E., BULEANDRA, M., IORGULESCU, E. E., ... & CIUCU, A. A. 2015. *Voltammetric determination of B1 and B6 vitamins using a pencil graphite electrode*. *Chemical Papers*, *69*(7), 901-910.

[19] TESFAYE, G., TESSEMA, M., & NEGASH, N. 2023. *Electrochemical determination of vitamin B6 in pharmaceutical and energy drink samples*. *Journal of Electrochemical Science and Engineering*, *13*(2), 297-319.

[20] KALAYCI, Ş. Ü. K. R. Ü. 2024. *Determination of vitamin B1 using sulfur solid-state electrode*. *International Journal of Applied Science and Research*, *7*(6).

[21] ISSA, Y. M., ABOU ATTIA, F. M., SHERIF, O. E., & DENA, A. S. A. 2017. *Potentiometric and surface topography studies of new carbon-paste sensors for determination of thiamine in Egyptian multivitamin ampoules*. *Arabian Journal of Chemistry*, *10*(6), 751-760.

[22] VAZE, V. D., & SRIVASTAVA, A. K. 2008. *Determination of pyridoxine hydrochloride in pharmaceutical preparations by calixarene based potentiometric sensor*. *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*, *47*(1), 177-182.

[23] PIRES, A. R., ARAÚJO, A. N., MONTENEGRO, M. C. B., CHOCHOLOUS, P., & SOLICH, P. 2008. *New ionophores for vitamin B1 and vitamin B6 potentiometric sensors for multivitaminic control*. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, *46*(4), 683-691.

[24] SHAKIR, I. 2016. *A novel online coupling of ion selective electrode with the flow injection system for the determination of vitamin B1*. *Baghdad Science Journal*, *13*(2), 72.

[25] SANTOS, T. D. A. D. D., COSTA, D. O. D., PITA, S. S. D. R., & SEMAAN, F. S. 2010. *Potentiometric and conductimetric studies of chemical equilibria for pyridoxine hydrochloride in aqueous solutions: simple experimental determination of pKa values and analytical applications to pharmaceutical analysis*. *Eclética Química*, *35*, 81-86.

[26] RADIĆ, J., PEROVIĆ, D., GRIČAR, E., & KOLAR, M. 2022. *Potentiometric Determination of Maprotiline Hydrochloride in Pharmaceutical and Biological Matrices Using a Novel Modified Carbon Paste Electrode*. *Sensors*, *22*(23), 9201.

[27] YAZID, E. A., ATI, D. P., & MAHARDIKA, A. 2018. *Determination of thiamine hydrochloride and pyridoxine hydrochloride on rice with washing, milling and pounding by spectrometric methods*. *Journal of Islamic Pharmacy*, *3*(2), 30-40.

[28] CIOROI, M., GEORGESCU, C., VESA, D., & TUTUNARU, D. 2014. *Quantitative Determination of Pyridoxine on Pharmaceutical Forms and Vegetables*. methods FR X, 2009, 8, 9.

[29] UMEZAWA, Y., BUHLMANN, P., UMEZAWA, K., TOHDA, K., & AMEMIYA, S. 2000. *Potentiometric selectivity coefficients of ion-selective electrodes. Part I. Inorganic cations*. Pure Appl. Chem, 72(10), 1851-2082.