

Preparation of a Selective Electrode for Determination of Lanthanum ion (III) Using Carbon Paste Electrode

Dr. Hajar Nasser*
Ali Hasan**

(Received 30 / 8 / 2021. Accepted 22 / 5 /2022)

□ ABSTRACT □

In This Study we adopt Preparation a new carbon paste electrode was prepared for lanthanum ions based on a (5% complex: (1,3-di phenyl - 5 - paranitrophenyl Formazan) With lanthanum Ions as Ionophore (42.5% Dibutyle Phthalate , 0.14% Tetra Phenyl Borate Sodium ,52.5% Graphite Powder) , This electrode revealed a good selectivity for Lanthanum ions over a wide Linear Range of concentration ($1.0 \times 10^{-7} - 1.0 \times 10^{-1}$) M . the electrode exhibit a Nernstain slope of (19.54±1.00) mv per decade of lanthanum Ions , the detection limit was (1.58×10^{-8}) M . The response time was about (20) s and The Electrode can be used for 6 months at least; the electrode can be used in the PH range: (3 – 8) without a considerable divergence potential. By using Matched potential Methods (MPM) , The Proposed electrode show a very good selectivity towards La^{3+} ion in presence of some Transition , Heavy metal ions with the relationship Coefficient (0.999) , it was used to determine lanthanum ions in potentiometric titration of lanthanum ion with EDTA , and to determine lanthanum ions in realistic environmental samples.

Keywords: Selective electrode, Carbon paste electrode modified, Lanthanum ion, formzans.

*Professor, Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Tishreen, Lattakia, Syria.
Hajar.n.nasser@gmail.com

**Master Student, Chemistry Department, Faculty of Science, Tishreen University, Lattakia, Syria.
alihasan5511275@ gmail.com

تحضير مسرى انتقائي مقترح لتحديد أيون اللانثانيوم(III) باستخدام مسرى عجينة الكربون المعدلة (Carbon Paste Electrode of Lanthanum) (CPE) lanthanum

د. هاجر نصر ناصر*

علي كامل حسن**

(تاريخ الإبداع 30 / 8 / 2021. قُبِلَ للنشر في 22 / 5 / 2022)

□ ملخص □

تم تحضير مسرى انتقائي مقترح لأيون اللانثانيوم في المحاليل المائية ، يعتمد في تصميمه على عجينة من الكربون المعدلة بنسب : (5 % من 3,1-ثنائي فنيل -5- p- نثرو فينيل) : الفورمازان) كمادة فعالة مع أيون La^{3+} 42.5 % ثنائي بوتيل فتالات ، 0.14 % تترافنيل بورات الصوديوم ، 52.36 % بودرة غرافيت) ، إذ أبدى المسرى استجابة نرنستية جيدة تجاه أيون اللانثانيوم على مجال خطي واسع من التراكيز بلغ (1.0×10^{-7} - 1.0×10^{-1} mol.l⁻¹) ، وميل نرنستي mv/decade (19.54 ± 1.00) ، بحد كشف من مرتبة (1.58×10^{-8} M) وزمن استجابة (20 s) وزمن حياة طويل تجاوز 6 أشهر، ضمن مجال واسع لـ pH (3-8) كما تبين بحساب معاملات الانتقائية باستخدام طريقة الكمون الموافق (MPM) (Matched Potential Method) ، يتمتع المسرى المقترح بانتقائية عالية تجاه أيون La^{3+} بوجود العديد من أيونات المعادن الانتقالية الأخرى بمعامل ارتباط ($R^2=0.999$) بالدقة والصحة المطلوبة تحليلياً ، كما أبدى قابلية للاستخدام بنجاح في تحديد أيون اللانثانيوم في المعايريات الكمونية باستخدام كاشف EDTA على عينات قياسية ، و تحديده في عينات واقعية بيئية.

الكلمات المفتاحية: مسرى انتقائي، معجونة الكربون المعدلة، اللانثانيوم، فورمازان.

* أستاذ -الكيمياء التحليلية - قسم الكيمياء - كلية العلوم -جامعة تشرين -اللاذقية - سورية. Hajar.n.nasser@gmail.com
** طالب دراسات عليا (ماجستير) -قسم الكيمياء -كلية العلوم -جامعة تشرين -اللاذقية -سورية. alihasan551175@gmail.com

مقدمة:

عرف العالم لأول مرة عناصر الأثرية النادرة قبل 235 عام وذلك في عام 1787، لكن التقدم الصناعي والتكنولوجي الكبير أعطى هذه العناصر أهمية خاصة على مستوى الصناعات النانوية والتقنية والعسكرية[1]. وبما أن هذه العناصر تتفاوت في خواصها الفيزيائية والكيميائية تم توظيفها في تطوير علوم الكيمياء والعلوم الصناعية ونال من بينها عنصر اللانثانيوم الأكثر وفرة وشيوعاً بعد السيريوم، والمكتشف من قبل العالم الكيميائي كارل كوستاف موساندر عام 1839 اهتماماً كبيراً و تم إدخاله في الكثير من الصناعات التقنية المتقدمة كصناعة عدسات الكاميرات والتلسكوبات الفضائية [2-3]، و بطاريات نيكل - فلز المستخدمة في السيارات الهجينة [4]، كما استخدمت أكاسيد وكلوريدات هذا العنصر كمواد مسرعة ومحفزة كوسيط للتفاعل في الخلايا البترولية وخلايا الوقود الأمر الذي دفع إلى الاستخلاص والتنمية المستدامة والمراقبة الدورية والمستمرة لهذه العناصر في خاماتها [5] ظهرت في الآونة الأخيرة مساري عجينة الكربون (Carbon Paste Electrodes) كنموذج من النماذج المعدلة عن المساري الانتقائية للإيونات غير المتجانسة المطورة والتي أصبحت اليوم إحدى أبرز المساري العاملة شيوعاً في التحضيرات المخبرية لكثير من الحساسات الالكتروكيميائية، إذ نشر العالم ADAMS أول ورقة بحثية باسمه حول مسرى عامل كنوع جديد من المساري (Carbon Dropping Mercury Paste Electrodes) عام (1958) الذي كان بديلاً عن مسرى الزئبق القطر (Dropping Mercury Electrode) [6]. كما قدم بعدها العالم Kuwana أبحاثاً عدة عدل وطور فيها أول مسرى لعجينة الكربون بإدخال سطح نشيط (فعال) كهروكيميائياً في تركيب عجينة المسرى، [7-8] وبعد التعديل الأول لتركيب مسرى عجينة الكربون سرعان ما تم الاعتماد على الفكرة وتبنيها في تصنيع وتحضير مساري عجينة الكربون [9] والتي كانت بداية نشاط بحثي كبير في هذا المجال، ومن أهم مزاياها أنها مساري بسيطة (غير تخريبية للعينة)، سهلة التعامل والتحضير، رخيصة الثمن، خفيفة الوزن، انتقائيتها عالية وجيدة القياس [10] ويمكن مقارنتها أيضاً بالطرائق التحليلية الكيميائية الطيفية (Spectrophotometry analytical methods) من ناحية الدقة و جودة القياس [11] كما يمكن استخدامها في المجالين الحقل والمخبري وفي محاليل متجانسة وغير متجانسة دون الحاجة إلى عمليات فصل وتحضير للعينة والتي تتطلب مراحل عدة وهدر المزيد من الوقت.

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 التقنية باستخدام معقدات يشكلها صبغ الفورمازان مع أيون اللانثانيوم ذات فعالية كهروكيميائية ضمن عجينة الكربون المنتقاة لأيون اللانثانيوم، ومن ثم تطبيق مسرى اللانثانيوم المقترح في المراقبة السريعة والدقيقة لأيونات اللانثانيوم في المحاليل.

طرائق البحث ومواده:

1. الكواشف والمواد المستخدمة ذات نقاوة عالية.
1. بودرة غرافيت عالية النقاوة (Graphite Powder)
2. ثنائي أوكثيل فتالات Dioctyl Phthalate، ثنائي بوتيل فتالات Dibutyle Phthalate، زيت البارافين Paraffin Oil، زيت السيليكون Silicon Oil.

3. محلول عياري لللانثانسيوم محضر مخبرياً باستخدام نترات اللانثانسيوم $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ من شركة MERCK بوسط حمضي من حمض الآزوت لمنع عملية التميؤ.

2. تحضير المرتبطة العضوية (ثلاثي فنيل الفورمازان):

يعتمد تحضير ثلاثي فنيل الفورمازان على تفاعلات الأزواج بين أملاح الديازونيوم ومركبات الهيدرازين [12]، وتحضر وفق طرائق عدة باستخدام مركب البنز ألدهيد فنيل هيدرازين مع كلورفنيل الديازونيوم أو متبادلاته على الحلقة العطرية وفق الخطوات الآتية:

2.1. تحضير بنز ألدهيد فنيل هيدرازين:

يضاف (2.16 g) من فينيل هيدرازين (Phenyl hydrazine) إلى (2.12 g) من البنز ألدهيد (benzaldehyde) في وسط حمضي ضعيف باستخدام حمض الخل بنسبة (2:10) عند درجة حرارة المختبر إذ يتم تشكيل بلورات الهيدرازين الناتجة باستخدام مذيب الإيثانول المطلق.

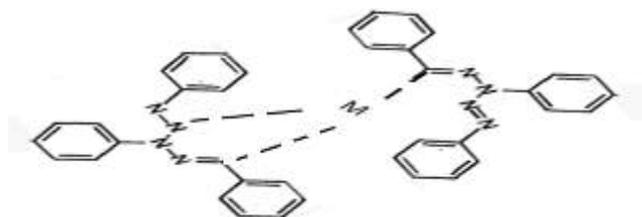
2.2. تحضير ملح الديازونيوم:

يتم تحضير ملح الديازونيوم انطلاقاً من الأمين العطري مثل الأنيلين ((aniline)) وفق الآتي: يذاب (2.76 g) من الأمين العطري في 5 ml من حمض كلور الماء المركز، و 5 ml من الماء ثنائي التقطير ضمن دورق (100) ml مع المحافظة على سرعة التحريك والتبريد عند درجة حرارة (5°C). يذاب (1.5 g) من ملح نترتيد الصوديوم في 7.5 ml من الماء المقطر، يضاف محلول الملح الناتج إلى مزيج الأنيلين خلال مدة 30 دقيقة (زمن تفاعل الديازنة). يحفظ ملح الديازونيوم الناتج عند درجة حرارة ($0-5^\circ\text{C}$) من أجل الاستخدام لاحقاً.

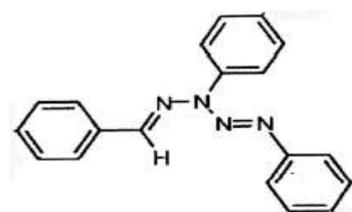
3.3. تفاعل الأزواج بين ملح الديازونيوم والهيدرازين:

يضاف على دفعات (2.12 g) من محلول ملح الديازونيوم إلى محلول البنز ألدهيد فنيل هيدرازين المذاب في البيريدين (20 ml بيريدين) ، يستمر تفاعل الأزواج لمدة 4 ساعات مستمرة، يفصل الراسب الناتج ثم يغسل ويعالج بالماء المقطر البارد والساخن ثم بالإيثانول على التوالي معطياً صباغ الفورمازان شكل (1). بلغت درجة انصهار الفورمازان الناتج 183°C ، كما درس المركب الناتج باستخدام مطيافية IR وتبين من خلال الطيف الناتج عصابات الاهتزاز للروابط كما هو موضح في الجدول (1).

الجدول (1) عصابات اهتزاز الروابط في المركب MF (3,1-ثنائي فنيل -5-p-نترو فينيل) فورمازان					
نوع الرابطة	C=C	CNNC	N=N	C=N	N-H
cm^{-1}	1442	846-691	1492	1592	3448



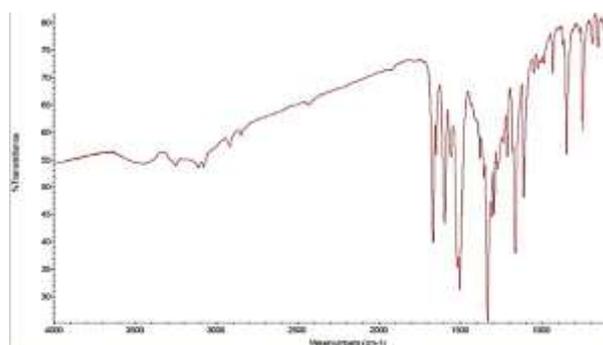
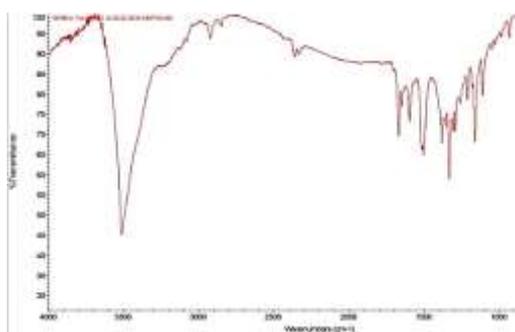
شكل (2) بنية معقد MF-La^{3+} المقترح



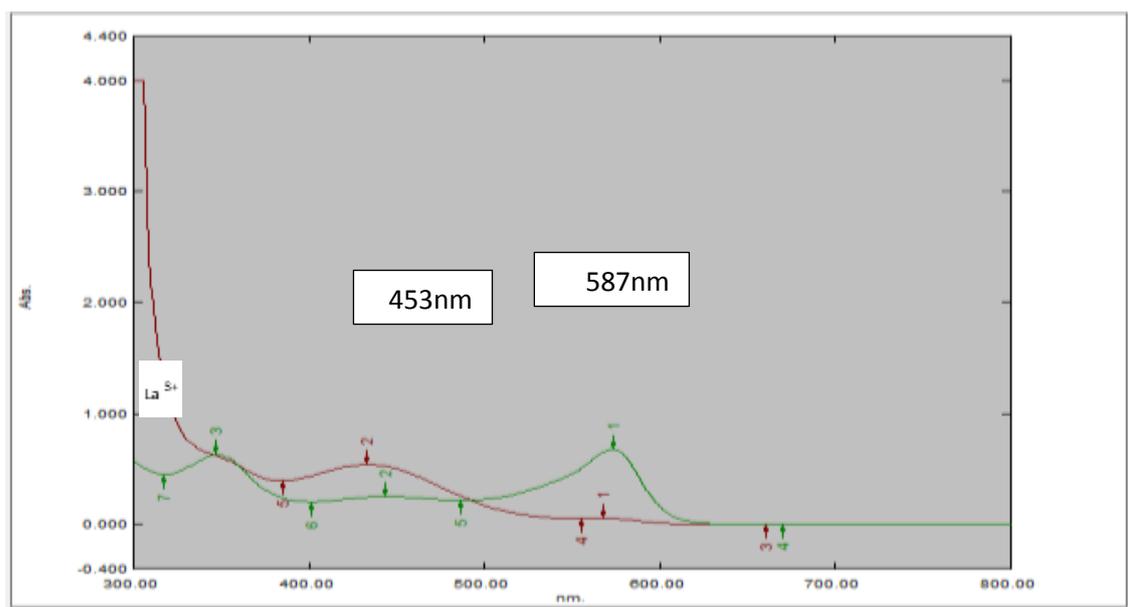
شكل (1) بنية صباغ الفورمازان MF المقترح

4. تحضير معقد فورمازان - معدن (M-F):

تم الحصول على المعقد من تفاعل الأيون المعدني المدروس (M) مع (3.1 ثنائي فينيل -5- p-نترو فينيل) الفورمازان ((وكانت نسبة التفاعل (2:1) ، شكل (2) حيث أجريت عملية الاصطناع باستخدام 0.01 mol من الأيون المدروس في مزيج من الإيثانول والماء المقطر (1:1) ، ومحلول 0.02 mol من محلول المرتبطة العضوية في الأسيتون ، وتمت إضافة المحلول العضوي على دفعات إلى محلول الأيون المعدني مع التحريك المستمر لمدة أربع ساعات، رشحت بعدئذ البلورات الناتجة وغسلت مرات عدة بمزيج من الإيثانول والماء المقطر، ثم جففت وتم حفظها في المجفف لدراستها لاحقاً بطيف الأشعة فوق البنفسجية، ودراسة طيف (UV) للمركب الصباغي المحضر قبل إضافته للأيون المدروس وبعدها تبين حدوث انزياح واضح في قمة الامتصاص لدى دراسة طيف UV للمعقد المحضر مع أيون اللانثانيوم كما هو مبين في الشكل (3-C) الذي يُبين ظهور قيمة امتصاص عظمى للمركب الصباغي عند القيمة 453 nm بينما انزلحت هذه القمة لتصبح عند القيمة 587 nm وهذا الانزياح يؤكد تشكل المعقد مع أيون La^{3+} ، كما تبين بدراسة طيف IR للمعقد الناتج اختفاء عصابة الاهتزاز التكافؤية للرابطة N-H الشكل (3-a) التي تظهر في المركب الأصلي عند القيمة 3448 cm^{-1} الشكل (3-b)



شكل (3-b) طيف IR صباغ الفورمازان فقط

شكل (3-a): طيف IR يظهر معقد الفورمازان + اللانثانيوم La^{3+} MF (MF)

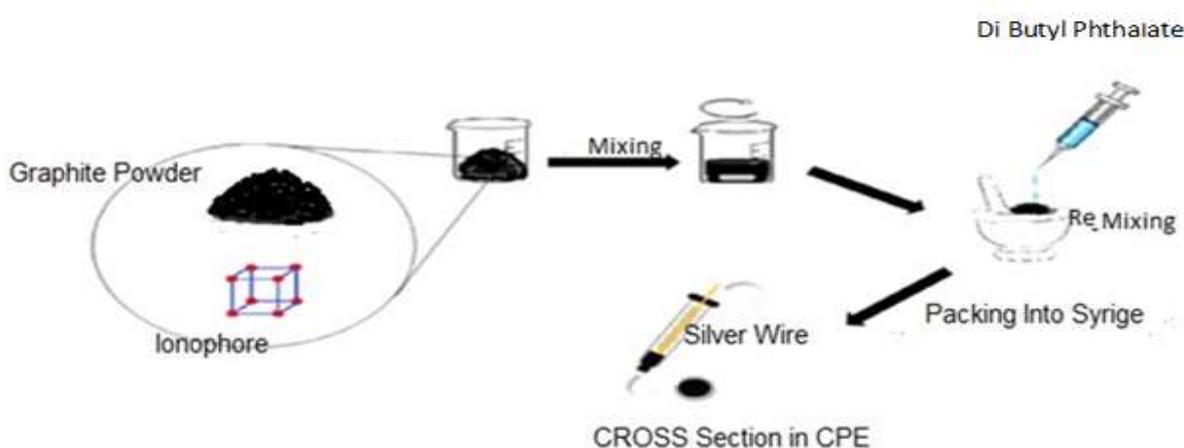
الشكل (3-C) انزياح قمة طيف الأشعة فوق البنفسجية UV للمركب الصباغي عند تشكيله للمعقد مع أيون اللانثانيوم

1-المعقد الناتج MF-La³⁺ ($\lambda_{max}=587nm$)

2-الصباغ المقترح ($\lambda_{max}= 453 nm$)

5. تحضير مسرى عجينة الكربون المقترح lanthanum (CPE) التي تحتوي على المادة الفعالة كهركيميائياً:

حضرت عجينة الكربون المقترحة ضمن بياشر زجاجية، بإضافة النسب المناسبة من الفحم الغرافيتي عالي النقاوة إلى المادة الفعالة كهركيميائياً والمواد المحسنة والموزونة بدقة عالية، و تم مزج نسب العجينة مزجاً جيداً حتى التجانس. تم قولبت العجينة حيث تم ضغط وزن محدد من العجينة المراد دراستها ضمن جسم المسرى وعرز بداخلها سلك من الفضة لتأمين التوصيل الكهربائي الشكل (4)، تم توصيل المسرى المحضر (المسرى العامل) إلى جانب مسرى الفضة /كلوريد الفضة (مسرى مقارن) ضمن خلية كهركيميائية ومن ثم تم توصيلها إلى مقياس الكمون [13].



شكل (4): مراحل تحضير مسرى عجينة الكربون المقترح ذي التركيب (%5-1.3 ثنائي فينيل - 5 - p-نتروفينيل) مع أيون اللانثانيوم -52.36% بودة غرافيت -42.5% DBP -0.14% NaTBP) [14] .

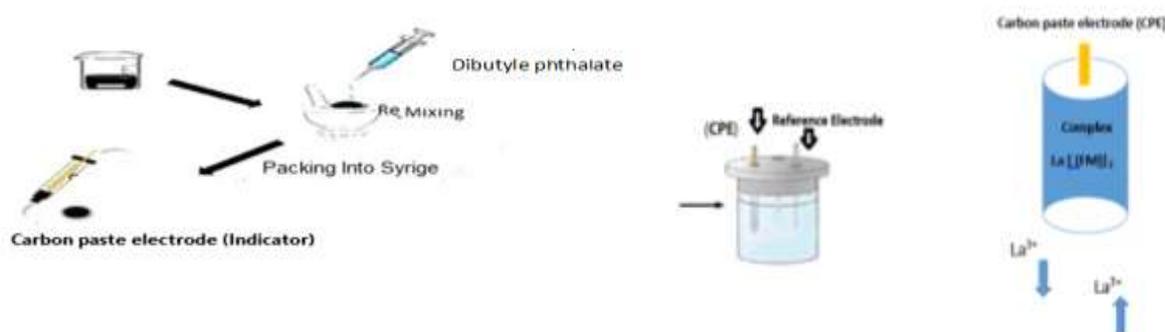
1.5. الخلية المستخدمة في قياس الكمون:

أجريت جميع القياسات باستخدام جهاز ميلي فولط رقمي (DT9205-DIGITAL MULTIMETER) من طراز HYTAIS واستخدم مسرى (TYPE: REF36, Part No: E21M003, Ag\AgCl) لقياس الكمون كما هو موضح في الشكل(5):

محلول العينة | مسرى عجينة الكربون (مسرى عامل) || فضة - كلوريد الفضة (مسرى مقارن)

$$E = K + 0.059/n \cdot (-\log [La^{3+}]) \quad (\text{المعادلة النظرية})$$

$$E = 216.54 + 19.5 (-\log La^{3+}) \quad (\text{المعادلة العملية})$$



شكل (5): الخلية المستخدمة في قياس الكمون AgI/AgCl II العجينة (المسرى) المنتقاة لأيون اللانثانيوم

تمت دراسة المسرى المقترح عن طريق دراسة القوة المحركة الكهربائية (Electromotive Force , EMF_s) لمحاليل أيون اللانثانيوم ضمن مجال للتركيز تتراوح ما بين $(1.0 \times 10^{-7} - 1.0 \times 10^{-1}) \text{ mol.L}^{-1}$ ، حيث يحصل تفاعل تبادل أيوني و تنتقل أيونات اللانثانيوم بفعل كمون الانتشار من المحلول إلى سطح المسرى وفق المعادلة :



وتم ضبط قيم pH المحلول باستخدام HNO_3 أو $NaOH$ أثناء دراسة مجال pH الذي يعمل ضمنه المسرى، ثم درس المنحني البياني الممثل لتغيرات الكمون بدلالة التركيز (علاقة نرنست) $E = K + 0.059/n \cdot \log [La^{3+}]$ وكانت قيمة الميل $(19.54 \pm 1.00) \text{ mV/decade}$ ، ثم حدد زمن الاستجابة للمسرى من خلال قياس الزمن اللازم لوصول الكمون إلى قيمة ثابتة ضمن تراكيز مختلفة لمحاليل اللانثانيوم بحيث يكون كل تركيز يساوي عشرة أضعاف التركيز المقاس قبله.

النتائج والمناقشة:

تتعلق حساسية وانتقائية مسرى عجينة الكربون مباشرة بتركيبها المقترحة ابتداءً من المادة الفعالة مع أيون اللانثانيوم (المعدن المعدني)، المادة الملدنة، والإضافات المحسنة، وبالتالي تمت دراسة تأثير هذه المكونات بالتتالي في كل عامل على حده كونها تؤثر تأثيراً مباشراً في جميع الخصائص التحليلية للمسرى مثل المجال الخطي، وزمن الاستجابة، وعمر المسرى، والانتقائية والحساسية والثبات الكيميائي [15] إذ أن الكمية المرتفعة من الملدن تجعل من قوام العجينة على هيئة سائل يتلف ضمن المحاليل المائية وتزيد من قيمة ثابت العزل الكهربائي للمسرى، في حين أن الكمية المنخفضة من الملدن تجعل العجينة ذات قوام كثيف وغير متجانسة [16] يعد ثابت العزل الكهربائي للمسرى وحركية حامل الأيونات ومعدناته المعدنية من أهم العوامل التي تأثيراً مباشراً في خصائص واستجابة المسرى لذا درس تأثير المادة الفعالة وسجلت أفضل استجابة كمونية للمسرى ضمن المجال $(1.0 \times 10^{-7} - 1.0 \times 10^{-1}) \text{ mol.l}^{-1}$ ؛ إذ تبين أن المسرى يستجيب لأيون اللانثانيوم محققاً قيمة ميل نرنستي $(18.30) \text{ mV}$ بغياب الإضافة المحسنة، وقد أدت إضافة 0.14% من ملح نترات فنيول بورات الصوديوم من وزن المسرى إلى تحسين قيمة الميل حتى بلغت $(19.54 \text{ mV/decade})$ للمسرى المكون من (5% مادة فعالة و 42.5% Dibutyle Phthalate و 0.14% نترات فنيول بورات الصوديوم و 52.36% بودة غرافيت) ومجال واسع لتركيز أيون اللانثانيوم بين $(1.0 \times 10^{-7} - 1.0 \times 10^{-1}) \text{ mol.L}^{-1}$ وحده كشف بحدود $(1.58 \times 10^{-8}) \text{ mol.L}^{-1}$ وذلك من خلال الجدول (2).

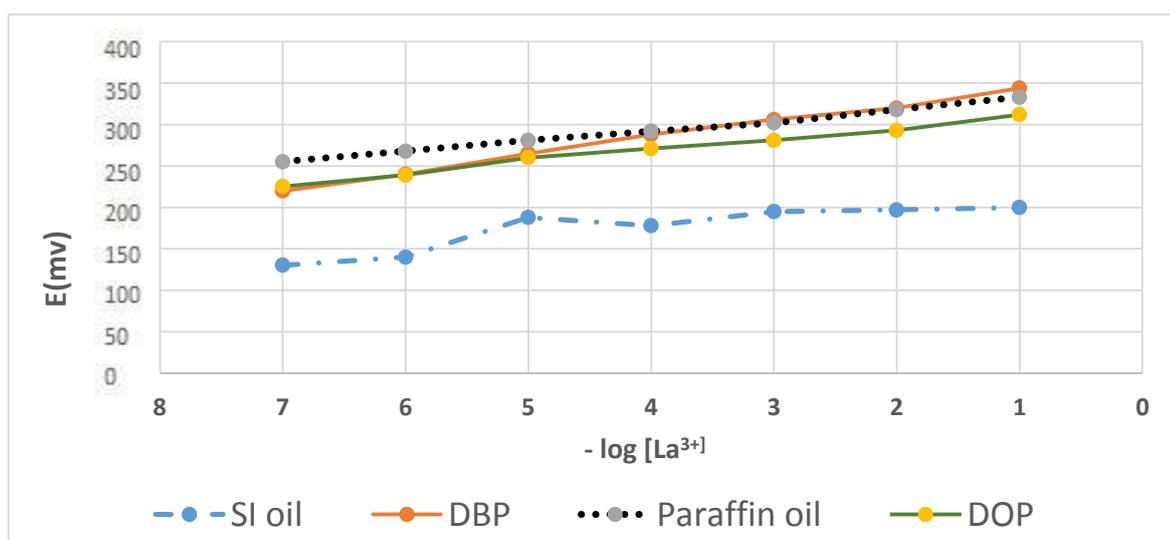
الجدول(2): تأثير مكونات المسرى المقترح ذي التركيب (5% 1,3 ثنائي فينيل -5-(p-نتروفينيل) مع أيون اللانثانيوم -52.36% بودرة غرافيت - 42.5%Dibutyle Phthalate %0.14 NaTBP) في الاستجابة الكمونية لكمون الخلية

حد الكشف mol.l ⁻¹	G/P	R ²	المجال الخطي mol.l ⁻¹	الميل mv/decade	التركيب %				رقم النسبة
					ملدن	الإضافات	حامل الأيون	بودرة غرافيت	
						NaTBP			
3.98×10 ⁻⁴	1.00	0.878	10 ⁻³ -10 ⁻¹	6.0	49.5%	-	1.0%	49.5%	1
6.3×10 ⁻⁷	1.00	0.947	10 ⁻⁶ -10 ⁻³	10.6	49.0%	-	2.0%	49.0%	2
3.98×10 ⁻⁷	1.00	0.988	10 ⁻⁶ -10 ⁻⁴	23.5	48.5%	-	3.0%	48.5%	3
1.99×10 ⁻⁶	1.00	0.989	10 ⁻⁵ -10 ⁻³	10.8	48.0%	-	4.0%	48.0%	4
6.3 × 10 ⁻⁷	1.00	0.999	10 ⁻⁶ -10 ⁻¹	12.7	47.5%	-	5.0%	47.5%	5
1.41 × 10 ⁻⁵	1.00	0.900	10 ⁻⁴ -10 ⁻¹	27.3	47.0%	-	6.0%	47.0%	6
4.46× 10 ⁻⁵	1.00	0.960	10 ⁻⁴ -10 ⁻¹	24.6	46.5%	-	7.0%	46.5%	7
1.58×10 ⁻⁷	1.00	0.991	10 ⁻⁶ -10 ⁻³	11.1	46.0%	-	8.0%	46.0%	8
3.16×10 ⁻⁵	1.00	0.969	10 ⁻⁴ -10 ⁻¹	15.4	45.5%	-	9.0%	45.5%	9
1.99×10 ⁻⁵	1.00	0.971	10 ⁻⁴ -10 ⁻²	16.0	45.0%	-	10.0%	45.0%	10
1.77×10 ⁻⁵	0.90	0.970	10 ⁻⁴ -10 ⁻²	11.0	50.0%	-	5.0%	45.0%	11
1.25 × 10 ⁻⁵	0.82	0.923	10 ⁻⁴ -10 ⁻¹	11.5	52.0%	-	5.0%	43.0%	12
1.77×10 ⁻⁶	0.97	0.889	10 ⁻⁵ -10 ⁻²	10.9	48.0%	-	5.0%	47.0%	13
1.25 × 10 ⁻⁸	1.06	0.989	10 ⁻⁷ -10 ⁻²	10.0	46.0%	-	5.0%	49.0%	14
3.16×10 ⁻⁶	1.15	0.80=	10 ⁻⁵ -10 ⁻³	12.5	44.0%	-	5.0%	51.0%	15
7.0 × 10 ⁻⁷	1.23	0.999	10 ⁻⁶ -10 ⁻¹	18.3	42.5%	-	5.0%	52.5%	16
2.51×10 ⁻⁶	1.26	0.998	10 ⁻⁵ -10 ⁻²	17.3	42.0%	-	5.0%	53.0%	17
3.98 × 10 ⁻⁵	1.21	0.971	10 ⁻¹ -10 ⁻⁴	16.7	42.5%	0.06%	5.0%	51.44%	18
1.58 × 10 ⁻⁸	1.23	0.999	10 ⁻⁷ -10 ⁻¹	19.54	42.5%	0.14%	5.0%	52.36%	19
1.58 × 10 ⁻⁶	1.23	0.899	10 ⁻⁵ -10 ⁻¹	14.48	42.5%	0.02%	5.0%	52.48%	20
1.77 × 10 ⁻⁵	1.23	0.999	10 ⁻⁴ -10 ⁻¹	24.5	42.5%	0.11%	5.0%	52.39%	21

1. دراسة تأثير العامل الملدن (effect of plasticizer) :

إن للمادة الملدنة أدواراً هامة عدة هامة دور هام في تشكيل عجينة الكربون، فهي تعطي القوام الجيد الذي يمكن التعامل معه بمرونة أثناء قولبة المسرى، ولها دور هام في التأثير المباشر على ثابت العزل الكهربائي للمسرى، لذا كانت ضرورة إضافتها إلى مكونات المسرى المراد تحضيره [17] إذ استخدمت أربع ملدنات مختلفة القطبية (زيت البارافين - ثنائي أوكثيل فتالات الصوديوم -ثنائي بوتيل فتالات الصوديوم - زيت السيليكون) من أجل التعرف على تأثير طبيعة الملدن في الاستجابة الكمونية لكل مسرى وتركيز أيون اللانثانيوم ضمن المحلول . دللت النتائج أن

استخدام ثنائي بوتيل فتالات كمادة ملدنة في المعجونة يبدي استجابة نرنستية أفضل من بقية الملدنات الأخرى؛ إذ بلغ الميل 13.54 mv/decade باستخدام ثنائي أوكتيال فتالات Dioctyl Phthalate ، بينما بلغت باستخدام زيت السيليكون (Si Oil) 12.74 mv/decade (9.8 mv/decade) باستخدام زيت البارافين Paraffin Oil و 19.54 mv/decade باستخدام ثنائي بوتيل فتالات Dibutyle Phthalate لأنه يخفّض من ثابت العزل الكهربائي للمسرى إذا ما قورن بالملدنات المستخدمة عند النسب نفسها من مكونات المعجونة. يظهر في الشكل (6) تغيرات الاستجابة الكمونية لكل مسرى مع تغير تركيز أيون اللانثانيوم في محاليله ضمن المجال 1.0×10^{-7} من أجل كل ملدن من الملدنات السابقة.



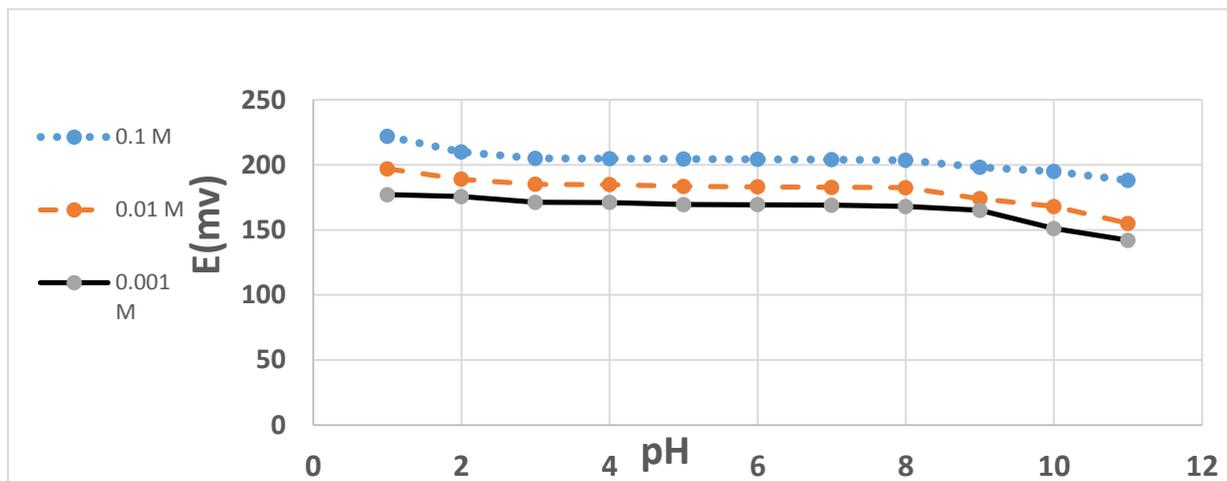
شكل (6): تغيرات كمون الخلية للمسرى المقترح ذي التركيب (5% من %3، 1-ثنائي فينيل -5-p-نتروفينيل) مع أيون اللانثانيوم - 52.36% بودة غرافيت -42.5% Dibutyle Phthalate -0.14% NaTBP) مع تغير تركيز La^{3+} باستخدام ملدنات مختلفة.

2. دراسة تأثير الإضافات في استجابة المسرى:

أظهرت التجارب أن إضافة نترات فنيل بورات الصوديوم NaTBP بنسبة % 0.14 من وزن عجينة الكربون يحسن من استجابة المسرى وتبيّن أنه بإضافة بعض الأنبيونات المحبة للدهون في تركيبة عجينة المسرى تحسن من الاستجابة النرنستية كونها تقلل المقاومة الأومية؛ وبالتالي تعزز حساسية وانتقائية المسرى من خلال تعزيز حركية التبادل الأيوني بين سطح المسرى و المحلول [18] إذ بلغ الميل القيمة 18.30 mv/decade بدون وجود الإضافة و وصل بوجود الإضافة إلى القيمة 19.54 mv/decade ، ويعود سبب ذلك إلى أن أنبيونات TPB^- تعدّ من الأنبيونات المحبة للدهون، لذا فإن استخدامها كمادة إضافية محسنة في الأغشية المنتقاة للأنبيونات الموجبة، يخفض من المقاومة الأومية لعجينة الكربون المقترحة، وبالتالي يحسن من الاستجابة الكمونية والانتقائية، ويخفض من تأثير التداخلات التي قد تحدث بوجود بعض الأنبيونات ضمن العينة المدروسة.

3. تأثير درجة حموضة الوسط في أداء المسرى:

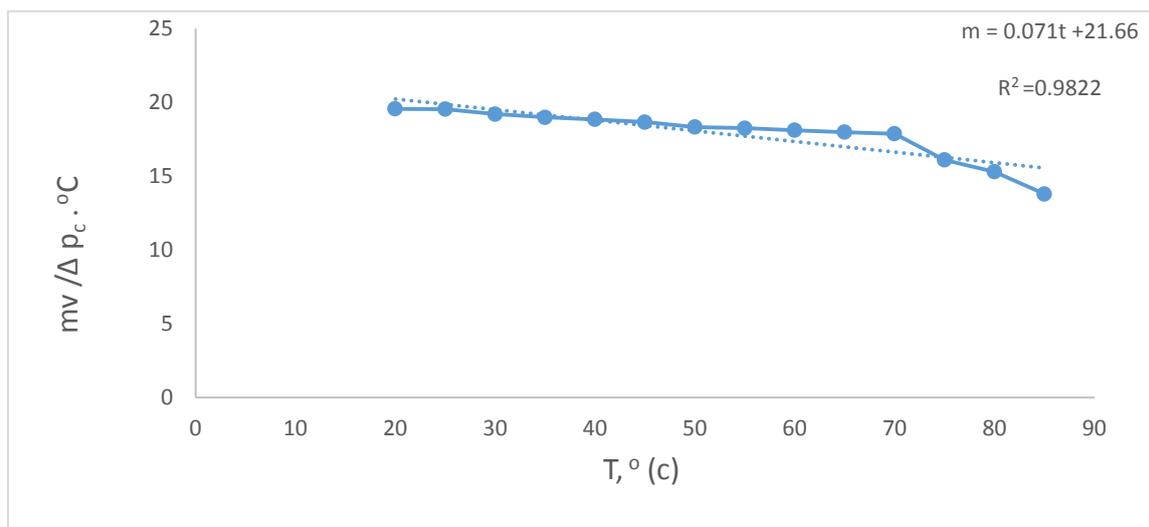
غمرت خلية المسرى المقترح بوجود مسرى pH الزجاجي ضمن محاليل اللانثانيوم La^{+3} بتركيز مختلفة تراوحت ما بين $(1.0 \times 10^{-1} - 1.0 \times 10^{-2} - 1.0 \times 10^{-3}) \text{ mol.l}^{-1}$ ، ثم درس تأثير تغير قيمة pH الوسط لهذه المحاليل ضمن المجال تراوح (pH=1-10) عبر إضافة حجم ضئيل من HNO_3 أو $NaOH$ بتركيز تراوح ما بين (0.1-1.0 M) [19] أخذت قيمة الكمون و قيمة pH المحلول بعد كل إضافة عند درجة حرارة المختبر، ورسمت منحنيات $E = f(pH)$ لكل تركيز مدروس وفق الشكل (7). يبين المخطط البياني بقاء الكمون ثابتا ضمن المجال (pH=(3.0-8.0) ، لذا تعدّ هذه النتيجة قاعدة أساسية لعمل المساري الانتقائية ، والتي أكدتها دراسات سابقة. ويفسر التغير الحاصل عند قيم أكبر ل pH إلى إمكانية تشكل معقدات مائية هيدروكسيدية لأيون اللانثانيوم مثل $La(OH)_3$ ، $La(OH)_2^+$ ، $La(OH)^{2+}$ إلى الاستجابة الكمونية المترامنة للمسرى المقترح تجاه أيونات H^+ و La^{+3} عند القيم الصغيرة [20].



شكل (7): تأثير pH المحلول في تغيرات كمون الخلية للمسرى المقترح ذي التركيب (5 % من 1.3-ثنائي فينيل -5 -p-نتروفينيل) مع أيون اللانثانيوم -52.36% بودة غرافيت -42.56% Dibutyle Phthalate -0.14% NaTBP

4.6. تأثير درجة الحرارة على استجابة المسرى:

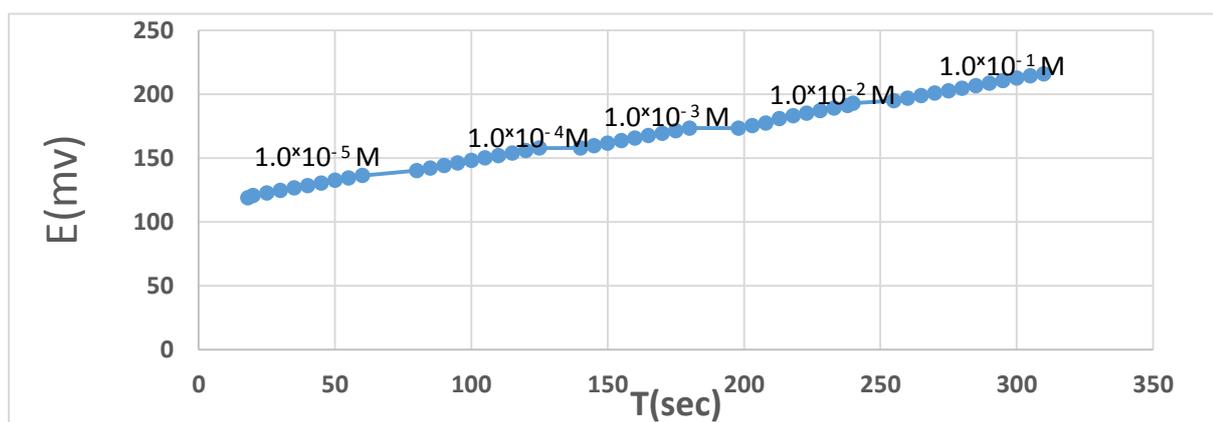
غمر المسرى المقترح في محاليل شاردة اللانثانيوم La^{3+} تقع تراكيزها ضمن المجال الخطي الكلي للمسرى $(1.0 \times 10^{-7} - 1.0 \times 10^{-1}) \text{ mol.l}^{-1}$ ضمن وعاء تحليل موصول بمنظم حراري، سجلت قيمة الكمون مع تغير درجة الحرارة ضمن المجال $(20-90)^\circ C$ وحسب الميل m للأجزاء الخطية عند كل درجة، بعدئذ رسم خط بياني يوضح العلاقة $(CPE)_{La} = f(t)$ الموضح في الشكل (8) ، يعود ضعف تأثر المسرى المقترح مع ازدياد درجة ضمن المجال $(20-70)^\circ C$ إلى ثبات العجينة ومنه ثبات المعقد ضمن تركيب العجينة ، دون الاستمرار في إجراء القياسات عند درجات حرارة أعلى بسبب تخرب المعقد ضمن العجينة وارتفاع انحلاليتها ضمن المحاليل المدروسة [21].



شكل (8): تأثير درجة حرارة المحلول المدروس على ميل المنحني المعياري للمسرى ذي التركيب (5% من 1,3 -ثنائي فينيل -5 -p-نتروفينيل) مع أيون اللانثانيوم -52.36% بودرة غرافيت -42.5% Dibutyle Phthalate -0.14% NaTBP

4.6. استجابة وزمن حياة المسرى:

حدد زمن استجابة المسرى المقترح بقياس الزمن اللازم لبلوغ الكمون قيمة ثابتة ضمن محاليل مختلفة التراكيز لأيون La^{+3} تراوحت ما بين $(1.0 \times 10^{-5} - 1.0 \times 10^{-1}) \text{ mol.L}^{-1}$ ؛ إذ وصل الكمون إلى قيمة ثابتة بزمن يتراوح ما بين (20 - 25) ثانية، تبعاً لطبيعة الملدن المستخدم، وكذلك تركيز العينة المدروسة حيث لحظ أن الزمن اللازم لبلوغ قيمة ثابتة للكمون يزداد بحدود (18-20) s تقريباً بازدياد تركيز العينة المدروسة من أجل التراكيز الأكبر، كما في الشكل (9)، لأن سرعة الاستجابة هذه تعود من أجل التراكيز الأكبر من $(1 \times 10^{-4}) \text{ mol.L}^{-1}$ إلى سرعة عمليات التعقيد بين أيونات اللانثانيوم والمادة الفعالة المستخدمة كحامل لأيون في المسرى المقترح [22]. وقد دلت تغيرات الخصائص التحليلية للمسرى المقترح أن عمر المسرى يتجاوز الستة أشهر من دون أن يحدث تغير في خصائصه؛ و بقي زمن استجابته ثابتاً، و حافظ أيضاً على قيمة ثابتة تقريباً للميل.



شكل (9): تغير كمون المسرى المقترح بتغير زمن الاستجابة الكمونية لخلية المسرى المقترح ذي التركيب (5% من 1,3 -ثنائي فينيل -5 -p-نتروفينيل) مع أيون اللانثانيوم -52.36% بودرة غرافيت -42.5% Dibutyle Phthalate -0.14% NaTBP

7. انتقائية المسرى:

تعد معاملات الانتقائية لكل مسرى جديد من أهم خصائصه التحليلية، لذا حسبت معاملات الانتقائية الكمونية للمسرى باستخدام طريقة الكمون الموافق Matched Potential Method (MPM) التي لا تعتمد إطلاقاً على علاقة Nicolsky-Eisenman كما أوصى بها الاتحاد العام للكيمياء والبحث والتطبيقية عام 1965 كطريقة مناسبة للأغراض التحليلية [23] كما يمكن استخدام هذه الطريقة حتى ولو لم تكن الاستجابة نرنستية وفق العلاقة الآتية بحسب معامل الفعالية؛

$$K_{La^{+3},M^{+n}}^{MPM} = \frac{(a_A' - a_A)}{a_B}$$

إذ أن a_A' يمثل فعالية معلومة للمحلل A ضمن محلول يضاف إلى محلول قياسي لأيون A ذي الفعالية a_A مسبباً زيادة في الكمون. و a_B فعالية الأيون المتداخل في القياس الذي يضاف بدوره إلى المحلول القياسي لأيون A ذي الفعالية a_A حتى يعطي نفس التغير السابق في الكمون. وتبين النتائج المدرجة في الجدول (3) ذات القيم الصغيرة لمعاملات الانتقائية الكمونية أن المسرى المقترح المستند على معقد الفورمازان مع اللانثانوم كمادة فعالة الكروكيمايياً، يبدي انتقائية عالية بوجود المعادن القلوية والقلوية الترابية وبعض المعادن الانتقالية.

جدول (3) أهم ثوابت الانتقائية الكمونية للمسرى ذي التركيب (5% من % 1.3 ثنائي فينيل - 5 - p-نتروفينيل) مع

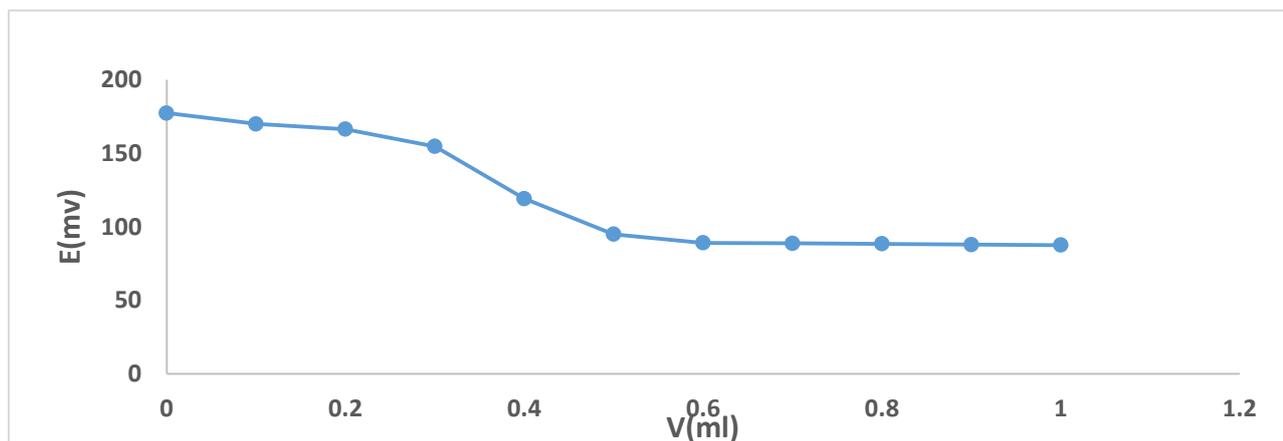
أيون اللانثانوم - بودرة غرافيت %42.5- %52.36 Dibutyle Phthalate - 0.14% NaTBP

Interfering ion	a_B, M	$K_{La^{+3},M^{+n}}^{MPM}$	Interfering ion	a_B, M	$K_{La^{+3},M^{+n}}^{MPM}$
Co ²⁺	1.20×10 ⁻³	7.50 ×10 ⁻⁵	Cu ²⁺	6.00×10 ⁻¹	1.5 × 10 ⁻⁷
Fe ³⁺	8.18×10 ⁻⁵	1.10×10 ⁻³	Ce ⁴⁺	1.268×10 ⁻⁵	7.1×10 ⁻³
Cr ³⁺	3.33×10 ⁻⁵	2.7 × 10 ⁻³	Cd ²⁺	1.52×10 ⁻⁴	5.9 ×10 ⁻⁴
Ca ²⁺	3.75×10 ⁻⁴	2.4 ×10 ⁻⁴	NH ₄ ⁺	9.00×10 ⁻³	1.0 ×10 ⁻⁵
Mg ²⁺	9.00×10 ⁻⁴	1.0 ×10 ⁻⁴	Na ⁺	-	>>>

8. التطبيقات العملية:

1.8. استخدام خلية المسرى المقترحة في المعايرة الكمونية:

استخدم المسرى المقترح بنجاح في تحديد تركيز أيونات اللانثانوم في عينات عيارية باعتماد الجزء الخطي المفيد تحليلياً من المنحني العياري للمسرى المقترح باستخدام طريقة السلسلة العيارية كما هو مبين في الجدول (4) ، كما استخدم كمسرى كاشف بنجاح في المعايرات الكمونية من أجل 50ml من محلول أيون اللانثانوم La³⁺ بتركيز mol.l⁻¹ (1.0×10⁻³) باستخدام محلول EDTA بتركيز mol.l⁻¹ (1.0 ×10⁻¹) كما في الشكل (10).



الشكل (10) معايرة محلول أيونات اللانثانيوم La^{3+} القياسي مع كاشف EDTA بواسطة خلية المسرى المقترح ذي التركيب (5% من 1,3-ثنائي فينيل -5-(p-نتروفينيل) مع أيون اللانثانيوم - 52.36% بودة غرافيت - 42.5% Dibutyle Phthalate - 0.14% NaTBP)

الجدول (4): تحديد تركيز للانثانيوم في محاليله العيارية باستخدام خلية المسرى العامل المقترح ومعالجتها إحصائياً عند مستوى ثقة (95%)

القيمة المأخوذة $mol.l^{-1}$	المتوسط الحسابي لثلاثة قياسات باستخدام المسرى المقترح $mol.l^{-1}$	الانحراف المعياري SD	الانحراف المعياري النسبي المئوي RSD%	Analysis Standard Error (ASE)	الاسترجاء ية R%	مجال الثقة CL $mol.l^{-1}$
1.0×10^{-3}	0.9966×10^{-3}	2.014×10^{-5}	2.02%	1.16×10^{-5}	100.66	$1.006 \times 10^{-3} \pm 0.032 \times 10^{-3}$
1.0×10^{-4}	0.99333×10^{-4}	1.527×10^{-6}	1.54%	8.80×10^{-7}	99.30	$0.993 \times 10^{-4} \pm 0.031 \times 10^{-4}$
1.0×10^{-5}	1.00×10^{-5}	2.6457×10^{-7}	2.64%	1.52×10^{-7}	100.00	$1.000 \times 10^{-5} \pm 6.57 \times 10^{-7}$
1.0×10^{-6}	0.9966×10^{-6}	0.01585×10^{-6}	1.59%	9.12×10^{-5}	99.60	$0.999 \times 10^{-6} \pm 0.0682 \times 10^{-6}$

تبين نتائج الجدول (4) أن المسرى المقترح يمكن أن يستخدم في تحديد تركيز أيون اللانثانيوم في عينات قياسية وأخرى واقعية من البيئة إذ لظ أن هناك تطابق لنتائج المسرى المقترح مع نتائج تحديد تركيز أيون اللانثانيوم باستخدام طريقة UV-Visible.

يعطى الانحراف النسبي المئوي بالعلاقة التالية:

$$RSD\% = \frac{SD}{x} \times 100\%$$

3. مقارنة نتائج المسرى المقترح مع النتائج القياسية بطريقة تحليلية أخرى:

جمعت عينات من الفوسفات و الفوسفوجيبسوم الخام السورية، وتم تحديد تركيز أيونات اللانثانيوم فيها باستخدام خلية المسرى المقترح للدراسة، بينت النتائج أن هناك توافق بين نتائج المسرى المقترح ونتائج تحديد تركيز أيون اللانثانيوم باستخدام تقانة الامتصاص الجزيئي وفق الجدول (5).

جدول (5): تحديد تركيز أيون اللانثانيوم في عينات بيئية مختلفة بوساطة خلية المسرى العامل المقترح ومقارنة النتائج مع القيم التي تم الحصول عليها للعينات نفسها بطريقة الامتصاص الجزيئي المرئي - فوق البنفسجي عند مستوى ثقة (95%)

اسم العينة	المتوسط الحسابي لثلاثة قياسات بالمسرى المقترح (g/l)	الانحراف المعياري SD	الانحراف المعياري النسبي المئوي RSD%	الامتصاص الجزيئي Visible (g/l)	مجال الثقة CL (g/l)
فوسفوجيبسوم	1.93×10^{-4}	0.15×10^{-5}	0.79	1.93×10^{-4}	$1.93 \times 10^{-4} \pm 0.031 \times 10^{-4}$
فوسفات	4.38×10^{-4}	2.77×10^{-6}	0.63	4.39×10^{-4}	$4.3 \times 10^{-4} \pm 0.06 \times 10^{-4}$

يعطى حد الثقة بالعلاقة التالية:

$$Confidence\ Limit = \bar{x} \pm \frac{t \times SD}{\sqrt{n}}$$

تبين المعالجات الإحصائية للنتائج والمقارنة بين طريقة الامتصاص الجزيئي مرئي - فوق البنفسجي و الطريقة المقترحة في الدراسة أن الطريقة مقبولة تحليلياً لأن الانحراف المعياري النسبي المئوي أقل من 5% الذي يدل على دقة الطريقة ، كما أجري اختبار ستودنت (t) لبيان تقارب نتائج الطريقة المقترحة والطريقة المرجعية في صحة نتيجة التحليل من خلال حساب قيمة t التجريبية ومقارنتها بقيمة t_{tab} ، إذ أظهرت النتائج أن الطريقتين أن t_{ex} < t_{tab} وهو دليل واضح على تقارب الطريقتين في صحة تحديد اللانثانيوم الموجود في العينات نفسها.

وبينت نتائج التحليل الإحصائي أن الطريقتين متقاربتين في الدقة من خلال حساب قيمة اختبار فيشر F-test و التي أكدت ذلك لأن F_{ex} < F_{tab} كما هو موضح في الجدول (6).

الجدول (6) المعالجة الإحصائية لنتائج تحديد تركيز أيون اللانثانيوم في عينات بيئية مختلفة بوساطة خلية المسرى العامل المقترح ومقارنة النتائج مع القيم التي تم الحصول عليها للعينات نفسها بطريقة الامتصاص الجزيئي المرئي - فوق البنفسجي عند مستوى ثقة (95%)

اسم العينة	المتوسط الحسابي لثلاثة قياسات بالمسرى المقترح (g/l)	الانحراف المعياري SD	الامتصاص الجزيئي (Visible)	الانحراف المعياري SD	F المحسوبة	t المحسوبة
فوسفوجيبسوم	1.93×10^{-4}	0.15×10^{-5}	1.93×10^{-4}	4.66×10^{-6}	10.70	2.66
فوسفات	4.38×10^{-4}	2.77×10^{-6}	4.29×10^{-4}	1.22×10^{-5}	0.05	0.64

أن قيمة (F) الجدولة المرجعية من أجل درجتي حرية عند مستوى ثقة 95% تساوي 19.0، وقيمة (t) الجدولة المرجعية عند درجتي الحرية نفسها تساوي 4.303. وبما أن القيم المقيسة 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.

4.8. مقارنة الخصائص التحليلية للمسرى المقترح مع الخواص التحليلية لمساري مقترحة سابقة:

تم إجراء مقارنة لبعض الخصائص التحليلية للمسرى المقترح في هذه الدراسة مع الخصائص التحليلية لمساري أخرى مقترحة من قبل عديد من الباحثين، كما هو موضح في الجدول (7). تشير معطيات الجدول أن المسرى المقترح يعمل في مجال واسع من التركيز $(1.0 \times 10^{-7} - 1.0 \times 10^{-1})$ M ، ضمن مجال pH واسع أيضاً يتراوح ما بين (3-8) كما موضح في الجدول (7)، إضافة إلى الاستجابة السريعة، مع الإشارة إلى إمكانية استخدامه لمدة تزيد عن 25 أسبوع دون تغير في خواصه التحليلية، لذا فإن مسرى عجينة الكربون المقترحة يمكنها منافسة المساري المنتقاة لأيون اللانثانيوم في الكثير من الخواص مثل زمن الاستجابة، عمر المسرى، حد الكشف، المجال الخطي الواسع، و أيضاً مجال درجة الحموضة الواسع.

الجدول (7) مقارنة الخواص التحليلية للمسرى المقترح ذي التركيب (5%-52.36% بودة غرافيت -42.5% DBPh -0.14% NaTBP) مع الخواص التحليلية لمساري أخرى.

المرجع	مجال pH	عمر المسرى	زمن الاستجابة Sec	الميل mv/decade	المجال الخطي mol.l ⁻¹	المادة الفعالة كهروكيميائياً	الرقم
15	4.0-6.0	8 week	10	20.0±0.2	$1.0 \times 10^{-7} - 1.0 \times 10^{-1}$	(1.10-dideccyl-1.10-diaza-18-crown-6)	1
24	3.7-7.3	6 week	15	20.90±1.8	$1.0 \times 10^{-7} - 1.0 \times 10^{-2}$	1-[(butyl sulfate)lfuy)carbothioly]disulfany)carbothioly)	2
25	3-8	-	27	19.53±1.62	$1.0 \times 10^{-5} - 1.0 \times 10^{-1}$	1,10-Diaza-4,7,13,16-Tetraoxa cyclooctadecane -N,N'-Diacetic Acid(DACDA)	3
26	3-10	16 week	12	19.80±0.2	$1.0 \times 10^{-7} - 7.94 \times 10^{-1}$	Hexaaza Macro cycle Derivative	4
27	4-9	20 Week	30	19.00±1.1	$1.0 \times 10^{-6} - 1.0 \times 10^{-1}$	Di cyclohexane-18-crown-6	5
المسرى المقترح بالدراسة	3-8	25 Week	20	19.54±1	$1.0 \times 10^{-7} - 1.0 \times 10^{-1}$	complex (1,3-di phenyl -5- paranitrophenyl Formazan)	6

الاستنتاجات والتوصيات:

الاستنتاجات:

1. استخدمت مشتقات أملاح الديازونيوم العضوية في تشكيل معقدات كيميائية غير مذابة في الماء مع أيونات اللانثانيوم بوصفها مادة فعالة كيميائياً في المسرى (العامل) الانتقائي لأيون اللانثانيوم.
2. درس تأثير العديد من البارامترات على أداء هذا المسرى مثل المادة الفعالة وتركيب وطبيعة المادة الملدنة، وكمية الإضافات المحسنة لأداء العجينة وتبين أن أفضل نسبة: ((5% مادة فعالة و 42.5 % DBP و 0.14 % تترافنيل بورات الصوديوم و 52.36 % بودة غرافيت)).
3. لم تظهر كل من أيونات Na^+ , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Ce^{4+} , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} أي تأثير على الاستجابة الكمونية للمسرى المقترح.
4. درس تأثير درجة الحرارة في الاستجابة الكمونية وتبين أن خلية المسرى العامل المقترح تعمل ضمن مجال من الحرارة $t = (20-70)^\circ C$.

كانت الخصائص التحليلية والتقنية لخلية المسرى اللانثانيوم المقترحة هي:

مجال الخطية mol.L ⁻¹	الميل mv/decade	زمن الاستجابة Sec	عمر المسرى Week	درجة الحرارة (t) ° c	حد الكشف mol.L ⁻¹	مجال pH
1.0×10 ⁻⁷ -1.0×10 ⁻¹	19.54±1.00	20 s	25 week	20-70	1.58×10 ⁻⁸	3-8

التوصيات:

1. متابعة العمل البحثي من أجل نقل وتوطين هذه التقنية وتصنيع مساري انتقائية لعناصر الأتربة النادرة الأخرى.
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 الأتربة النادرة.

References:

- 1-AL-BURIAHI, M, S.TEKIN, H, OKAVAZ, E.TONGUC, B.RAMMAH, Y,New transparent rare earth glasses for Radiation protection application .Applied Physics A materials science & processing Germany ,125:(866),2019,1-9.
- 2-GANGAL, M.R.; AKBAR, V.; GHORBANI, M.; NOROUZI, P.; AHMADI, A. Fluoride determination in some mouthwash preparations by a novel la (III) graphite coated membrane sensor based on amitraz.analytical chimica Acta IRAN, 531, 2005, 185-191
- 3-GANGALI, M.R.; DAFTARI, A.; REZAPOUR, M.; M.; REZAPOUR, T.; HAGHGOO, S. Glicaziede as novel arrier in construction of PVC-based la (III)-Selective mmembrane sensor.Talanta IRAN, 59, 2003, 613-619.
- 4-Tadjarodi, A ; Jalalat ; Zare-Dorabei,R.Adsorption of La(III) in aqueous system by N-(2-hydroxyethyl) salicylaldimine –functionalized mesoporous silica. Materials Research Bulletin, 61, 2015, 113-119.
- 5-Omodara, L; Pitkäaho, S;Turpeinen,E; Saavalainen, P ; oarvisjärvi, K ; Kesiski,R, R. (2019). *Recycling and substitution of light rare earth elements, Cerium, Lanthanum, neodymium, and praseodymium Fromed-Of life Applications- A review*. Journal of cleaner production Finland.236, 2019, 1-13.

- 6- Adams R, N. *Electrochemical at Solid Electrodes*. ANALYTICAL CHEMISTRY.30, (1958), 1576.
- 7-KUWANA, T; FRENCH W.G. *Electrochemical at Solid Electrodes* Anal.Chem.36, (1964), 241.
- 8-SCHULTZ F .A; KUWANA T. *Chemical and Biological Sensors and Analytical Methods II*, .Electroanal Chem.Vol.10, 1965, pp95.
- 9- YAO T.; MUSHA. *Chemical and Biological Sensors and Analytical Methods II*,.Anal.Chim.Acta,Vol.110,(1997),pp203.
- 10-VYTRÁS K, ŠVANCARA I, METELKA R. Carbon Paste electrodes in electroanalytical chemistry. Serb. Chem. Soc.2009. 74 (10)1021-1033.
- 11- NAVAL, R; KUCHEKAR, Spectrophotometric Determination of Lanthanum (III) with O-Methoxy Phenylthiourea as a Chromogenic Ligand .J. Mater. Environ. Sci., Volume 12, Issue 01, (2021), Page115-127.
- 12-Nasser, H; Issa, Y; Khalel, M. Preparation and study of new ion selective electrode for determination of cadmium based 1.3-diphenyl-5-(P-nitro phenyl) Formazan as ionophore. Tishreen University Journal for Research and scientific studies.36 (5), (2014), 121-138.
- 13- Heidari, Z; Masrournia, M; Khoshnood.S,R, R, R .*Optimization of a cerium (IV) carbon paste electrode based on 2- hydroxy-1,4-naphthoquinon /MWCNTS by using experimental design*. Bulgarian Chemical communications, 49, (2017), pp109-11.
- 14-Kalambate ,p; Rawool ,c; Karna ,S; Highly sensitive and selective determination of methylerythritol maleate using carbon Nano fibers/silver nanoparticles composite modified carbon paste electrode .Materials Science and Engineering C.69, (2016),453-461.
- 15- Habibi, N; Rounaghi, GH; Ebrahimi, M .Graphite disk Lanthanum (III)-selective electrode based on Kryptofix-22DD.Intrnational Journal of Environmental Analytical chemistry., (2019), 1-12.Retrieved from:
<http://doi.org/10.1080/03067319.2019.1625338>
- 16- Ravichandran,k, k ; Baldwin R,p. *carbon paste electrode in electrochemical chemistry*. electroanal.chem.126,(1981),293.
- 17- Rassi, Salwa .*Chemically modified carbon paste ion- selective electrodes for determination of atorvastatin calcium in pharmaceutical preparations*.Analytical chemistry Research.12, (2017), 65-73.
- 18- Jingui, H; Yong, L; Xiangxin, X; Hongqiang, R; Xiaowei, H; He, Y. A novel Ce (IV) ion-selective polyvinyl chloride membrane electrode based on HDEHP and HEH/EHP. JOURNAL OF RARE EARTHS.35 (9), (2017), 934-940.
- 19- Yuan, X; chai, Y; Yuan, R; Zhao, Qi. Improved Potentiometric response of solid – contact lanthanum (III) selective electrode. Analytical Chimica Acta.799,(2013),35-40.
- 20 – Akhoud, M; najafi, M; Tashkarian Lanthanum –Selective membrane electrode based on, 2, 2 –di thiodipyridine, Analytical chimica Acta. 531, (2005), 179-184.
- 21-Aglan, R; Hamed, M; Saleh, H; Selective and Sensitive determination of Cd (II) ions in various samples using a novel modified carbon paste electrode .journal of Analytical Science and technology. 10(7), (2019), 1-11.
- 22- Saefurohman, A; Buchari; Noviandari, I; Syoni. Potentiometric Measurement of Polymer –Membrane Electrodes Based on Lanthanum.4th International Conference on Mathematics and Natural Sciences.1589, (2014) ,159-163.

- 23-Bagheri, H ; Afkhami, A ; Tehrani, M; Husain, S; Khoshasafar,H et al. Novel sensor fabrication for the determination of Nanomolar concentrations of Ce^{3+} in aqueous solution. *Anal. Methods*, 2912(4), (2012),1753-1758.
- 24-Dezaki, A. Lanthanum (III) Ion Selective Electrode Based on a new Ionophore. *Journal of Physical and Chemistry and Electrochemistry* .1(4),(2012),189-194.
- 25- suyanta ,s ; Noviantri ,I ; Buchari , B. La(III) Selective Electrode Based on 1,10-Diaza-4,7,13,16-Tetra Oxyacyclooctadecane –N,N’ -Diacetic Acid (DACDA) as Ionophore .*jurnal Matematik Dan sains*.11(1),(2005),32-36.
- 26-SINGH,A,K,; SAXENA,P. MEHTAB,S; GUPTA,B.A Selective Membrane Electrode For Lanthanum (III) Ion Based on a Hexaaza Macro cycle Derivative as Ionophore .*ANALYTICAL SCIENCES*.22,(2006).1339-1344.
- 27-Mittal, S, K; Kumar, S, K; Shamra, H, K.PVC-based dicyclohexano-18-crown -6 sensor for La(III) ions.*Talanta*,62,(2004),801-805.