

العنوان:	الغازات النادرة المشعة وسيلة هامة في مختبرات الأبحاث
المصدر:	مجلة جامعة تشرين للدراسات والبحوث العلمية
الناشر:	جامعة تشرين
المؤلف الرئيسي:	سليمان، يحيى
المجلد/العدد:	مج 5, ع 1
محكمة:	نعم
التاريخ الميلادي:	1981
الشهر:	كانون الأول
الصفحات:	77 - 94
رقم MD:	323679
نوع المحتوى:	بحوث ومقالات
قواعد المعلومات:	IslamicInfo, HumanIndex, EduSearch, EcoLink
مواضيع:	درجات الحرارة ، الغازات المشعة ، المختبرات الطبية، الأبحاث العلمية ، الغازات النادرة ، الأجسام الصلبة ، الكيمياء التحليلية
رابط:	http://search.mandumah.com/Record/323679

جمادى الأولى ١٤٠١ هـ
آذار ١٩٨٢ م

مجلة جامعة تشرين للدراسات والبحوث العلمية
المجلد ٥ - العدد ١ من ٧٧ إلى ٩٤

الغازات النادرة المشعة
«وسيلة هامة في مختبرات الابحاث»

الدكتور يحيى سليمان
كلية العلوم

Vladimír Balek
INTERNATIONAL LABORATORY
SEPTEMBER / OCTOBER 1978



الغازات النادرة المشعة

وسيلة كشف هامة في

مختبرات الابحاث

تستعمل في اقتفاء الآثار الذرات المشعة السهلة الكشف ، وبتركيز بسيط ، كدليل على سلوك العناصر الكيميائية المتشابهة الخواص مع تلك الذرات ، كما يمكن استخدامها لاهداف علمية أخرى .

إذا دخل في تركيب مادة غاز نادر مشع ، فإنه يمكن استخدام هذا المركب كوسيط مقارنة للمركبات في الحالات الغازية أو السائلة أو للتحليل الحراري المميز في الحالة الصلبة ، ودراسة التركيب الجزيئي والسطحي للجسم الصلب ، وتشوّهه بسبب العمر نتيجة التحولات الكيميائية فيه . هذا بالإضافة الى تتبع سير تلك التفاعلات (أو التحولات) بواسطة معرفة كمية الغاز المشع المتحرر من ذلك المركب .

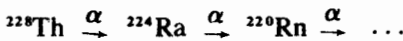
ويتحرر الغاز النادر المشع الداخلى في تركيب صلب باحدى الطرق الكيميائية أو الفيزيائية أو الميكانيكية التي تشوّه تركيب الشعيرات البلورية أو سطح الصلب فقط . وهذه هي الميزة الأساسية لتكوين عملية التحليل الانبعاثي الحراري (ETA = Emanation Thermal Analysis) ، والتي تعتمد على قياس مقدار تحرر ذرات الغاز النادر المشع من المركبات الصلبة الحاوية عليه . وبدأت تظهر أهمية هذه الطريقة في المختبرات العلمية الصناعية وبنجاح في دراسة التفاعلات الكيميائية بين المواد الصلبة والسائلة والغازية ، نظراً لقدرتها على اظهار تحولات تركيب البنية البلورية وطبيعة نشاط الجسم الصلب . ولهذا أصبحت الغازات النادرة المشعة عامل كشف عالمي لتغير حالة الجسم الصلب.والهدف من هذا الموضوع هو إعلام القارئ على مدى امكانية تطبيق الغازات النادرة المشعة ومساهمتها في استخدام طريقة (ETA) .

تصنيف الاجسام الصلبة :

في أغلب الحالات ، قد لا تحتوي الأجسام الصلبة المستخدمة بطريقة 'ETA' غازاً

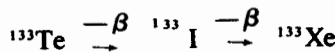
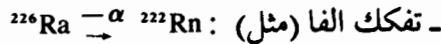
نادراً ، لذا كان من الضروري تصنيفها مع غاز نادر للتمكن من إجراء عملية القياس المستمر لانطلاق الغاز من العينات .

ويمكن مزج غازات نادرة مع الاجسام الصلبة بعدة طرق^(١) . فتقنية الانبعاث الكلاسيكية تستعمل الغازات المشعة طبيعياً (كانبعاث الرادون المشع مثلاً) خلال تحضير الجسم الصلب بالترسيب المشترك مع المواد المراد البحث عنها (مثلاً ^{224}Ra و ^{228}Th) . ويعتبر عنصر ^{224}Ra و ^{228}Th الغاز المشع المصدر الاصل (الاهل) في المزيج . وعند تعذر مزج المصدر المشع مع الجسم الصلب خلال فترة تحضيره ، تنفع الكمية المراد قياسها مع المحلول الحاوي على نويات عنصر ^{224}Ra و ^{228}Th . ويتشكل الغاز النادر المشع في المادة نتيجة اضمحلال النشاط الاشعاعي التالي الذي يعطي عنصراً نهائياً لا يتفاعل مع المادة :



كما تعتمد بعض الطرق الأخرى المستخدمة في تصنيف العينات على دمج الغاز مباشرة في العينة دونما حاجة الى المصدر المشع الاهل ، وتستعمل لهذا الطرق التكنيكية التالية :

١ - طاقة الارتداد (Recoil Energy) للتفاعلات النووية :



حيث تفيد طاقة ذرات الغاز الناتج عن التفكك في مزجها مع المادة ، حيث غالباً ما يمتاز النظير (الاهل) على سطح العينة . وفي تفاعلات النيوترون المنشط (n, α) ، (n, p) ، (n, γ) وانشطار النيوترون ، تشع المواد الصلبة بتلك النيوترونات في المفاعل النووي . ويتج عن ذلك الغازات النادرة كالكربتون والارغون والكزنيون ، كما هو مبين في الجدول (١) التالي :

هذا ويمكن استخدام هذه الطريقة مثلاً في تصنيف المواد القلوية الارضية وطريقة الانشطار النووي في مزج نواتج الانشطار (مثل ^{85}Kr و ^{133}Xe) مع الاجسام الصلبة .

الجدول (١) : تفاعلات النيوترون المنشط النووية (n, p) , (n, α) التي تؤدي الى انتاج الغاز الحامل (النادر) .

	n,p		n, α
Li	He ⁶	Be	He ⁶
Na	Ne ²³	Mg	Ne ²³
K	Ar ³⁹ 260a Ar ⁴¹ 1,8h	Ca	Ar ³⁷ 34,3d Ar ⁴¹ 1,8h
Rb	Kr ^{85m} 4,4h Kr ⁸⁷ 73m	Sr	Kr ^{85m} 4,4h
Cs	Xe ^{133m} 2,3d Xe ¹³³ 5,3d	Ba	Xe ¹³⁵ 9,2h Xe ¹³³ 5,3d
Fr		Ra	

٢ - زرع أيونات الغاز الحامل المسرعة :

وتكون النتيجة تصنيفاً سطحياً أو حجمياً للجسم المدروس ، وهذا يعتمد على طاقة الأيون المقذوف ونوع الغاز النادر المستخدم .

٣ - طريقة الانتشار عند درجة عالية من الضغط ودرجة الحرارة في جو من الغاز

النادر :

ويستخدم غالباً عنصر (⁸⁵Kr) لهذا الغرض حيث يدخل في الشبكة البلورية للجسم . هذا وقد استعمل أكثر من مئتي عنصر صلب ، أو خلائط أو مركبات عضوية وغير عضوية مع الكريبتون عند درجة حرارة منشط وضغط كريبتوني منشط .

٤ - ترسب أو تبلور جسم صلب من جسم آخر منصهر في جو من غاز نادر :

ويستخدم هذين التكنيكين بصورة أساسية لتحضير الأجسام الصلبة التي تكون الأجسام الرضيحية الحاوية على الغازات النادرة مثل الكوينون ، والهيدروكوينون ، وبيتانافتول . . . الخ . . . ويوضح الشكل (١) رسماً تخطيطياً لجزئية الهيدروكوينون المصنفة بعنصر (⁸⁵Kr) المشع .

وتعطي جميع هذه الطرق التقنية للأجسام الصلبة المصنفة بالغازات النادرة المشعة ، نواتجاً يكون فيها الغاز النادر المدمج أقل أو أكثر استقراراً ، حيث تتركز ذرات هذا الغاز في أماكن تبديلية أو فيما بين البلورات . وتعتمد طريقة التصنيف هذه على صفات الجسم الصلب وعلى القياسات النهائية المتتالية لتحرر الغاز النادر .

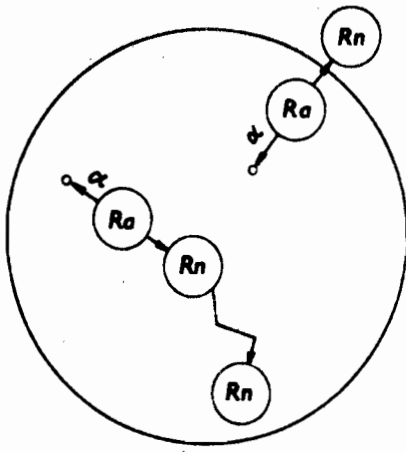


Figure 2 The recoil and diffusion process of inert gas release from a spherical grain .

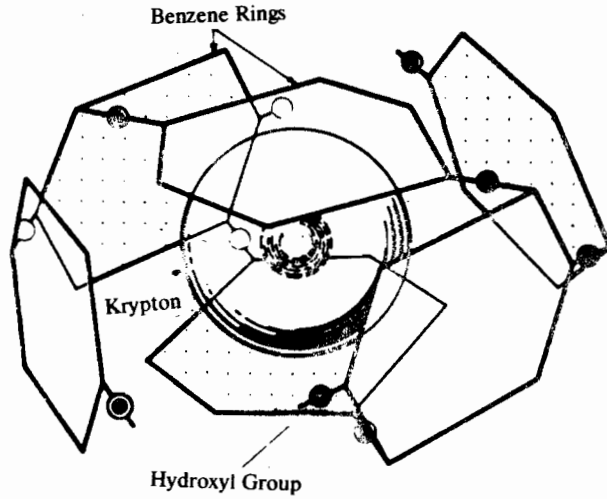


Figure 1 Scheme of ^{85}Kr - labeled hydroquinone .

تحرر الغاز النادر من الاجسام الصلبة :

يتحرر الغاز النادر من صلب كنتيجة لتفاعل كيميائي أو تحول فيزيائي أو تحطم الحالة البلورية أو انتشار الغاز النادر ، وتفسخ (أو اضمحلال) ذرات ذلك الغاز . وعند عدم حدوث تفاعل كيميائي أو تحول فيزيائي في الجسم الصلب ، فإنه يجب أولاً تحليل تحرر الغاز النادر من تلك الاجسام عند درجات الحرارة المطلوبة .

هذا ويعتمد تحرر الغاز على نوع التقنية المستخدمة في تصنيف العينة ، أي فيما إذا كان الغاز النادر نفسه (أو أصله) قد أدخل في الجسم الصلب وعلى توزيع هذا الغاز أو نويات أصله .

فإذا تكون الغاز النادر بالتفكك الاشعاعي لنويات أصله ضمن الصلب وفقاً لطريقة (ETA) ، تحورت ذرات هذا الغاز من الصلب باحدى الطرق التالية (راجع الشكل ٢) . وعندما تتوضع ذرات العنصر الاهل قريية من سطح حبيبات المادة الصلبة ، فإن طاقة الارتداد (في حدود ١٠٠ ك . ا . ف) - والتي تكتسبها ذرات الغاز النادر خلال تفكك العنصر الأهل - يمكن أن تكون كافية لقفدها من المادة الصلبة كما يمكن أن تتحرر بواسطة الانتشار حتى ما قبل التفكك .

ووفقاً لنظريات طرق الارتداد والانتشار^(٢) ، يعطي معدل تحرر الغاز النادر وفقاً للمعادلة التالية :

$$E = E_r + E_d = \left(\frac{r_0}{4}\right) \left(\frac{S}{M}\right) \cdot \rho + \left(\frac{D}{\lambda}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{S}{M}\right) \rho$$

$$= \left[\frac{r_0}{4} + \sqrt{\frac{D}{\lambda}}\right] \cdot \left(\frac{S}{M}\right) \cdot \rho \dots \dots \quad (1)$$

حيث E_r = طاقة التحرر الانبعائي نتيجة الارتداد .

و E_d = طاقة الانتشار لذرات الغاز المنبعث .

r_0 = مدى الذرات المرتدة .

S = مساحة السطح ، M = كتلة الجزيئات ، ρ = الكثافة

λ = ثابت التفكك الانبعائي .

هذا ولا يعتمد العامل (E_r) على درجة الحرارة ، وقيمته عند درجة حرارة الغرفة اكبر من قيمة (E_d) بالنسبة للاجسام الصلبة التي يكون فيها معامل انصهار الغاز النادر صغيراً . وترتفع قيمة (E_d) عند درجة حرارة منشطة نظراً لأن العامل (D) في المعادلة (١) تعطى بالعلاقة التالية :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \dots \dots \quad (2)$$

حيث D_0 = الحد ما قبل العامل الاسي (ثابت) .

ΔH = مقدار التنشيط الحراري لانتشار الغاز الثقيل في الجسم الصلب .

R = ثابت الغاز العالمي . و (T) درجة الحرارة المطلقة .

كما ويمكن حساب قيمة (E_d) بدلالة (E) الكلية ، وقيمة (E_r) التي نحصل عليها قياسياً وعند درجة حرارة منخفضة ، أي أن ($E_d = E - E_r$) .

وعند دمج الغاز النادر المشع في صلب بدون نويات أصله (أهله) ، يتحرر الغاز بطرق انتشار عديدة تعتمد على ميكانيكية الطرق المستخدمة ، ولقد فرضت عدة معادلات لهذه الطرق (١ ، ٣) .

وتطبق كافة الاعتبارات النظرية بشرط عدم حصول تحول كيميائي أو فيزيائي في المادة الصلبة خلال المعالجة الحرارية . وعلى كل حال ، إذا حصل تغير في التركيب أو سطح المادة الصلبة فإنه سيحدث انقطاع في منحني (ETA) .

قياس مقدار تحرر الغاز النادر :

من الممكن عموماً قياس إما قيمة النشاط الاشعاعي للغاز المتبقي في الصلب ، أو كمية الغاز المتحرر منه وذلك باستخدام جهاز خاص لذلك . ويتألف جهاز(ETA) من عدة اجزاء تحقق الكشف عن الغاز النادر ، كمكان مثلاً لتسخين العينة وللسيطرة على درجة الحرارة وقياسها ، ومن اسطوانة غاز مزودة بمنظم لقياس التدفق الغازي ومن بارامترات قياس متكاملة . هذا ويبين الشكل (٣) رسماً توضيحياً لجهاز التحرر الانبعائي(ETA) . ينقل الغاز النادر المتحرر من العينة عبر ناقل - (كالهواء والازوت ... الخ ...) من وعاء التفاعل (ضمن الفرن) - إلى داخل حجرة قياس الفاعلية أو النشاط . ويمكن استخدام حجرة تأيينية خاصة لقياس نشاط جزيئات ألفا او بعداد الومضان أو بكاشف نصف ناقل متصل بعداد لقياس معدل العد . وتجري كافة قياسات نشاط جزيئات بيتا من العناصر (Xe, Kr) و (Ar) المشعة بعداد جيجر- ميلر (G-M) في حين تقاس الغازات ذات اشعاع جاما بعداد جاما الطيفي .

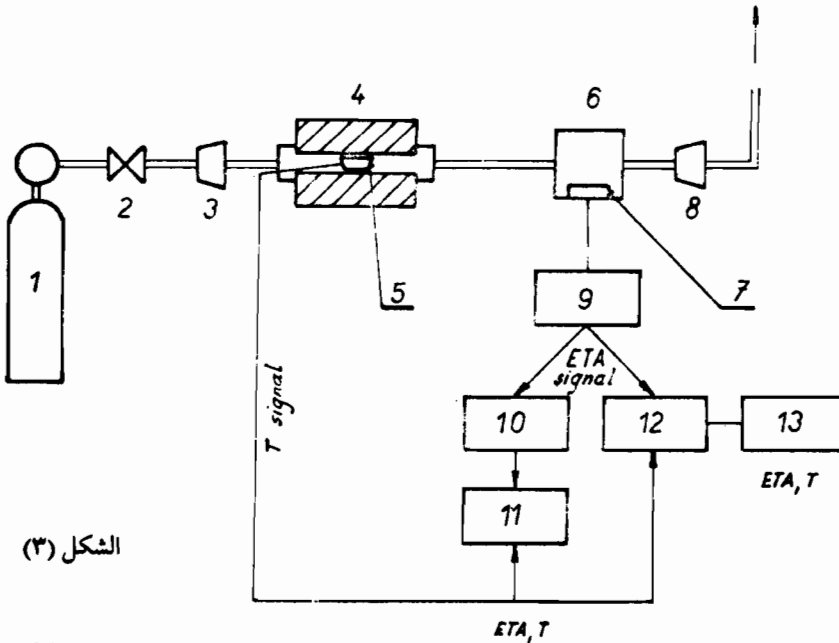


Figure 3 Scheme of ETA apparatus . 1) carrier gas supply, 2) flow stabilizer, 3) flow meter, 4) furnace, 5) labeled sample, 6) measuring chamber, 7) radioactivity detector of inert gas, 8) flow meter, 12) digital millivolt - meter, 13) punch tape printer .

ولضمان شروط مقارنة مباشرة مثالية لنتائج طريقة (ETA) مع القيم الناتجة بطرق التحليل الحرارية الأخرى ، صممت أجهزة قياس متكافئة لتعطي قياسات متتالية . ويبين الشكل (٤) رسماً توضيحياً لوعاء التفاعل للمقياس في ETA و DTA ومقياس التمدد الحراري المتتالي^(٤) . هذا ولقد طورت مؤسسة (Netzch) جهازاً تجارياً خاصاً يعمل أوتوماتيكياً للحصول على نتائج من (ETA و DTA و DTG/TG) .

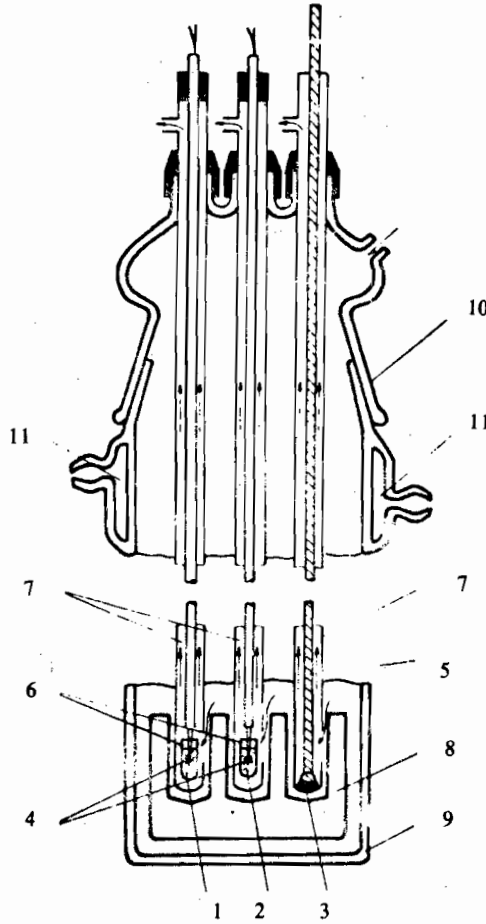


Figure 4 Reaction vessel of simultaneous apparatus for ETA - DTA and dilatometry . 1) labeled sample , 2) DTA reference sample , 3) dilatometer sample , 4) composite thermocouples , 5) quartz dilatometer , 6) quartz vessels , 7) supporting pipes , 8) metal block , 9) quartz outer vessel , 10) ground glass joint , 11) coolant tube .

الأمان الإشعاعي لقياسات (ETA) :

تواجدت - خلال السنوات التي استخدمت فيها طريقة (ETA) - بعض الأسئلة عن الاخطار البيولوجية للغازات النادرة المشعة المستعملة في تصنيف الاجسام الصلبة . ووجد

من الناحية الأمنية ، أنه من الضروري اجراء تصنيف ضمن مختبر مجهز بشكل خاص لذلك ومرخص للعمل بالنظائر المشعة . هذا ويمكن تركيب أجهزة(ETA) في أي مختبر كيميائي أو فيزيائي شريطة أن مجهز بمنفذ خاص لتصريف الغازات . ونظراً لدقة أجهزة(ETA) الميكرونية ، فإن كمية المادة المستخدمة للقياس تكون عادة صغيرة وفي حدود (١٠ - ١٠٠ مغ) . أضف الى ذلك ، لا تمثل الغازات النادرة المشعة خطراً بيولوجياً بعد مزجها (أي تخفيف تركيزها بغازات أخرى غير مشعة .

التطبيقات :

كما هو واضح من المعادلة^(١) ، إن التغير في معدل تحرر الغاز من الجسم الصلب يعكس بصورة غير مباشرة الطرق المتعلقة بالتغيرات في مقدار السطح أو شروط انتشار الغاز النادر من السطح . ويشمل هذا تفاعل الأجسام الصلبة المتنوعة ، التفكك الحراري ، التعديل الانتقالي ، تحول مركبات لا بلورية الى مركبات بلورية ، والتغير في تنظيم البلورات وتركيز التشوه البلوري للجسم الصلب ، وتلييد (Sintering) وقدم المرسبات . . . الخ . . . كما تعطي (ETA) معلومات قيمة عن المادة الصلبة والتغيرات التي من الصعب الحصول عليها بطرق أخرى . والتطبيقات الممكنة هي في مجال كيمياء الجسم الصلب ، وعلوم السيراميك والخزف ، والتعدين ، والتبلور ، العلوم الجيولوجية ، التحفيز وفي الكيمياء التحليلية .

١ - التطبيقات في مجال كيمياء الجسم الصلب :

إن التغيرات في تركيب وتحولات شكل المادة الصلبة - كما في تفاعل الغاز مع جامد أو سائل مع جامد أو تفاعل جامد مع جامد - تكون عادة مصحوبة بتغير انتشار ذرات الغاز النادر . ويبين الشكل (٥) منحنيات ETA لنتترات البوتاسيوم خلال التسخين ، وذلك باستخدام طريقتين من طرق تصنيف العينات . ففي مدى درجات الحرارة (١٢٨° - ١٣٠°) تظهر تحولات من النظام المعين إلى الشكل الموشوري السداسي ، مصحوبة بارتفاع ناتئ في منحنيات ETA المذكورة . وقبل حدوث أي تحول كيميائي أو تحول في التركيب البلوي ، فإن معدل انطلاق الغاز يتناسب مع مستوى الانتشار الثابت في الشكل البلوري والارتفاع المستمر مع ازدياد درجة الحرارة وفقاً للقانون الاسي المذكور في المعادلة السابقة (١ ، ٢) . ويظهر التحول المتعدد الأشكال والتفاعل الكيميائي في المادة الصلبة ، بالتغير المحدد في معدل تحرر أو انطلاق الغاز . وعند استعمال التصنيف السطحي ، يتناسب الارتفاع الناتئ

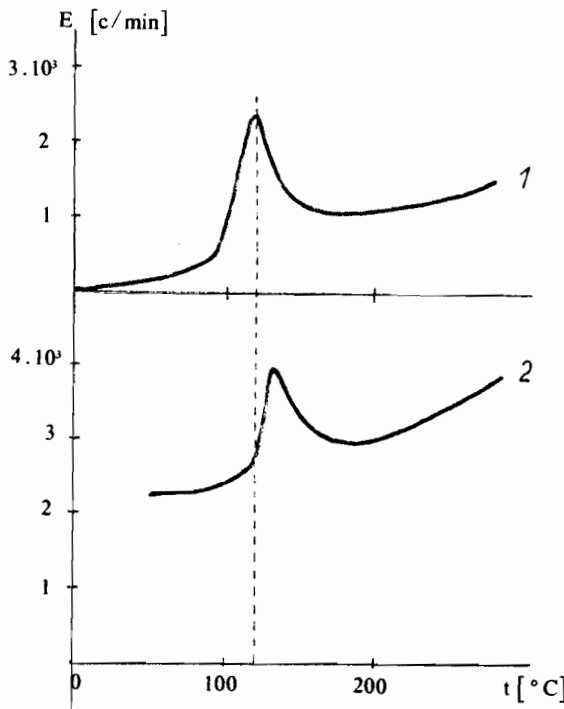


Figure 5 ETA heating curves of KNO_3 in the region of polymorphic transition . Curve 1 . sample surface labeled by ^{85}Kr ion bombardment , curve 2 . sample volume labeled by ^{228}Th during crystallization of the salt .

في منحنى ETA (المنحنى ١ من الشكل ٥) وعند درجة الحرارة (120°) مع درجة الحرارة عند تكون شبكة بلورية جديدة على سطح المادة الصلبة . وعند فرض توزيع متجانس للغاز النادر في العينة ، فإن اخفض نقطة في المنحنى (الشكل ٢) تتناسب مع الحالة الأولى للتحويل ، في حين تتناسب أعلى نقطة في المنحنى هذا مع درجة الحرارة حيث تتكون شبكة بلورية لكامل السطح .

ولقد استعملت طريقة (ETA) بنجاح في دراسة الحث الحراري في الزجاج وبودرة الاشكال البلورية الغير منتظمة ، حيث لا تعطي عينات تخطيط الاشعة السينية نتائج مرضية ، وحيث لا يمكن تطبيق طرق التحليل الحرارية الأخرى .

إن تفاعلات المواد الصلبة بين (Fe_2O_3 و ZnO) في آن واحد مع (ETA) و (DTA) والتمدد الحراري (راجع الشكل ٦) ، تصنف (ZnO) بالنظير المشع (^{228}Th) . ويظهر أول تفاعل بطريقة (ETA) بين درجتى حرارة ($250^\circ - 400^\circ$) لطبقات سطح الاوكسيد ، في حين لا تبدي منحنيات طريقة (DTA) والتمدد الحراري أي تغير عند درجات الحرارة هذه . وشوهد التغير السريع في معدل تحرر الغاز بطريقة (DTA) وقياس التمدد الحراري متناسباً مع

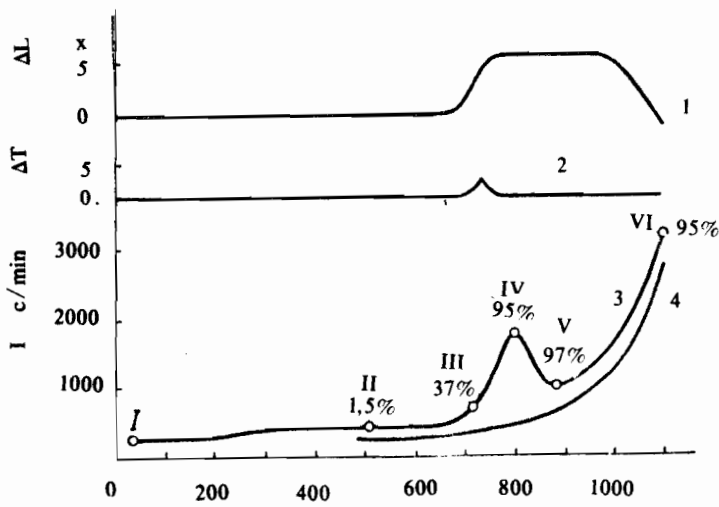


figure 6 ETA (curve 3) , DTA (curve 2) and dilatometry (curve 1) of ZnO - Fe₂O₃ mixture when heated at 10 Kmin⁻¹ rate . The ETA curve of the mixture during reheating after it was heated to 1100° C and cooled to 400° C is shown by curve 4 . ZnO component was labeled by ²²⁸ Th . Percentage ZnO taking part in the reaction is shown for samples . I - VI .

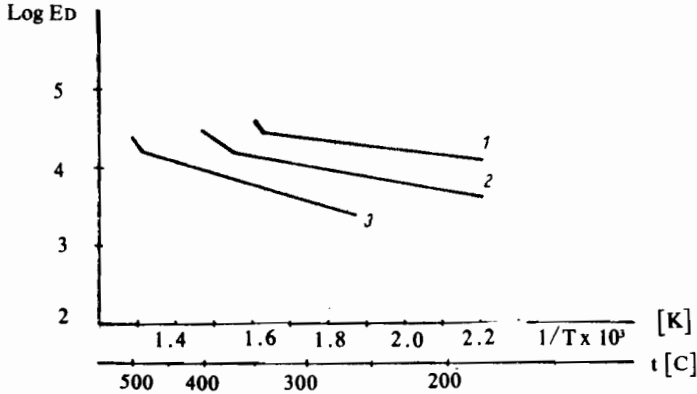


figure 7 plot log Ed vs 1/T for ferric oxide (ex - hydroxide) obtained during cooling samples preheated to 350° C (curve 1) , 410 (curve 2) , and 530° C (curve 3) .

التفاعل الحجمي ، وفي مدى درجات الحرارة (°٦٧٠ - °٧٠٠) . كما يشير الانخفاض الملحوظ في منحني (ETA) عند (°٧٩٠) ، إلى اتمام التفاعل وتشكل شبكة بلورية جديدة . ويدل الشكل الأسّي لمنحني (ETA) للمزيج (Fe₂O₃ - ZnO) خلال مراحل التسخين المتكرر (المنحني ٤ - الشكل ٦) ، على انتهاء التفاعل في مجال التسخين الأول . ويمكن استخدام هذا المنحني في تقييم مميزات الانتشار لمركب فورمات الزنك المتشكل .

واختيرت درجة الحرارة ذات التأثير الواضح في منحني (ETA) كمعامل لاختبارفاعلية اكسيد الفيريك المستخدم لانتاج الفيرات^(٨) . ويوضح الجدول (٢) مميزات الفاعلية لهذا الاكسيد المحضر بواسطة التفكك الحراري للكربونات الحديد(III) عند ٧٠٠° (I) ، و ٩٠٠°

(II) و ١١٠٠°(III) ، وإلى ثلاثة أنواع من اكسيد الحديد التجاري . وبمقارنة نتائج (ETA) مع قيم مساحة السطح - المستخدمة عموماً لتمييز الفاعلية - يمكننا أن نرى أن عينات اكسيد الحديد (ex-carbonate) تفقد فاعليتها بانخفاض مساحة السطح . ولا توجد - في العينات التجارية - علاقة بين الفاعلية المشتقة من (ETA) وقيم مساحة السطح ، في حين توضح نتائج (DF) نسبياً النشاط الأعظم رغم صغر مساحة السطح . غير ان طريقة (ETA) اكثر واقعية من الطرق العامة المستخدمة ، اذ تعطي صورة حقيقية عن الفاعلية بالنسبة لتفاعل المواد الصلبة .

الجدول (٢) : اوصاف النشاط (الفاعلية) لعينات اكسيد الحديد

العينات التجارية	Ex — Carbonate (Fe ₂ O ₃)			المعصر	
	A.G	PPG	D.F.		
				المساحة السطح (م ² /غ) قمة المنحنى ETA عند درجة الحرارة (C°)	
٧,٨	١٤,٨	٣,٨	٠,٣	٠,٩	٥,٩
٩٢٠	٨٨٠	٧٢٠	٩٨٠	٩٢٥	٧٩٠

التطبيقات في علم الخزف والمواد الأخرى :

تعتبر قابلية تحرك ذرات الغاز (النادر) ، عاملاً مناسباً لوصف حالة الجسم الصلب وتحولاته^(١) . وعموماً يمكن القول بأنه يمكن تحديد تلك القابلية بواسطة ميكانيكية الانتشار في الجسم الصلب ، إذ تتعلق بالتغير في صفات ذلك الجسم .

ويوضح الشكل (٧) منحنيات ETA لمركب (α-Fe₂ O₃) المحضر بتسخين هيدروكسيد الحديد III الى الدرجة (٣٥٠ ، ٤١٠ ، ٥٣٠)° . ونتجت هذه المنحنيات بعد عمليات التسخين المباشر والتبريد المتتالي للعينات وعند معدل خطي (٢,٥) كلفن/ دقيقة . وتمثل هذه المنحنيات^(١) العلاقة بين (LogD و $\frac{1}{T}$) في مدى درجة الحرارة (٢٥٠ - ٤٠٠) . وبما أن انتشار الغاز النادر في الاكسيد الحديدي في هذا المدى مقيد بتشوهات في البنية (مثلاً حدود الحبيبات ، الازاحة الموضعية وبعض التشوهات الأخرى الغير منتظمة) ، فانه يمكن استعمال التنشيط الحراري (Activation enthalpy Δ H) لانتشار الغاز ، كعامل مميز دقيق لتوزيع وانتشار المواد . وتقدر قيم (Δ H) بـ [٢٥ ، ٣٥ ، ٥٥] كيلو جول/مول للعينات المسخنة إلى الدرجة (٣٥٠ ، ٤١٠ ، ٥٣٠)° على الترتيب . ويتناسب منحنى (ETA) مع

توزع العينات (للنسيج الأكثر تطوراً) بشكل أكثر من تلك للعينات ذات النسيج الأقل .
علماً ان كلتا الحالتين متوافقتان بشكل متبادل . هذه الميزة لحالة الفاعلية للاكاسيد الحديدية
(بودرية الشكل) ، كانت على درجة عالية من التفضيل في المختبرات الصناعية وذلك لاختبار
الاصباغ الغير عضوية ، والمواد الأولية لانتاج الفيرت والمواد الحفازة (المساعدة) . . .
الخ . . .

وكمثال آخر على تطبيق طريقة (ETA) في مجال الخزف ، اختبار قابلية التبخر . وكما
هو مبين في المعادلة (١) - بغض النظر عن التغيرات في صفات الانتشار - تعكس طريقة
(ETA) بشكل جيد أي تغير في مساحة السطح ، الأمر الذي أدى الى استخدامها بنجاح في
الكشف عن تلبد الخزف وبودرات المواد المعدنية^(١) . كما يمكن تطبيق هذه الطريقة أيضاً في
ظروف متساوية أو غير متساوية حرارياً ، نظراً لأنه يمكن تتبع تغيرات السطح بانتظام في
الأطوار الديناميكية للتجربة وفي الوسط الغازي المطلوب .

دراسة التآكل (التأكسد)

يمكن استخدام الغازات النادرة المشعة في دراسة طرق التأكسد التي تسبب تغيرات في
السطح ، او تحريماً للمعدن المدروس . وتعتمد تقنية الكشف عن تآكل الاجسام الصلبة
بالسوائل والغازات ، على قياس مقدار فقدان (أو ضياع) عنصر (^{85}Kr) في المعدن المصنف بعد
تعرضه للوسط المؤكسد . إذ تفيد هذه التقنية في التحديد السريع لمعدل التآكل البطيء
جداً . والطرق الدورية المستخدمة لتقدير العوامل ضد التآكل أو العوامل الواقية هي -
عموماً - غير موثوق بها ، إذ انها تحتاج في عدد من الحالات الى طرق اخرى متممة - لذا فان
استخدام (ETA) في تصنيف العينات بواسطة (^{85}Kr) ، تمكن الباحث من تنفيذ طرق الكشف
بشكل مبسط ومعقول . ويمكن كشف التآكل الغير محسوس (بالعين المجردة) بهذه الطريقة في
غضون ساعات قلائل .

ونظراً لأن المواد الصلبة المستخدم فيها عنصر الكريبتون ، يمكن تثبيته للاستعمال عند
درجات حرارة منشطة وحتى نقطة ذوبان المعادن ، لذا فإن يمكن تطبيق تلك الطريقة أيضاً
في دراسة الحرارة المؤكسدة لادوات المصانع .

- المواد الغير عضوية :

تحدد خاصية انتشار بعض المواد العضوية والبوليمر ، وفقاً لمبدأ انتشار الغاز النادر .
واظهرت خاصية انتشار املاح الباريوم لحمض الفتاليك - المتساوي وحمض الفتاليك الثلاثي

المضاعف المحدد بطريقة (ETA) - اختلافات في تركيب جزئيات الصلب الظاهرية التي تبين تجاوزاً المواضيع (٨ - ٩) . وبناء عليه فلقد تم وصف ارتفاع معدل تحرر الغاز تدريجياً للملح الباريوم ذو السلسلة الطويلة للحموض الدهنية الوحيدة الكربون .

تطبيقات في الكيمياء التحليلية :

إن الفرض الاساسي - في الكيمياء التحليلية - من استخدام الاجسام المصنفة بالغاز النادر المشع (عادة ^{85}Kr) ، هو تحطم الشبكة البلورية للجسم الصلب عند دخوله في تفاعل كيميائي مع تحرر الكريبتون المشع ، لهذا كان المهم تفاعل ذلك الجسم مع العينات المدروسة . وفي مجال التفاعل الكيميائي ، يجب ان يتناسب معدل تحرر عنصر الكريبتون المشع مع معدل التفاعل ، الذي يعتبر مقياساً لتركيب المركب المراد تحديده . ويمكن اجراء التحديد الكمي باستخدام منحني عياري بالمقارنة مع منحني قياسي او باستخدام جهاز معير بجهاز عيار قياسي مضبوط . . .

ولقد فرضت عدة طرق (١٠ ، ١١) لتحديد المركبات الغازية وآثار الشوائب في الهواء كالأوزون والاكسجين و(No_2 , No , Cl , F , SO_2) ، الامينات ، والهيدروجين . كما أن بعض تلك الطرق مخصص لتحديد تلك المركبات في أجواء الكواكب الأخرى (مثلاً في مارس وفينوس) . وهي أيضاً على درجة كبيرة من الأهمية في تحديد المواد الملوثة في اماكن العمل الخطرة .

وكمثال على التحليل الغازي باستخدام عنصر (Kr) المشع ككاشف ، دعنا نذكر قياس الهيدروجين بواسطة (PtO_2) الذي يدخل في تركيبة على (Kr) . والجهاز المخصص لذلك موضح في الشكل (٨) ، ومؤلف من وعاء تفاعل ^{210}Po يحوي على المركب (PtO_2) الداخلة فيه عنصر (Kr) ، وعداد جيجر (٤) متصل بالوعاء (١٢) . ويقاس معدل انخفاض نشاط عنصر (Kr) المشع في العينة المصنفة هذه وذلك بقياس معدل العد . هذا ويوضح الشكل (١٠) تأثير المركب (PtO_2) - المكريتن - بالهيدروجين عند درجة حرارة الغرفة ، وفي جو من النيتروجين (١٠ ، ١٤) . ولقد طورت مختبرات الابحاث وتقفي الأثر (باناميترك) ، نوعين من الاجهزة لتحديد الشوائب المؤكسدة والمرجعة في الجو وبتركيز يصل الى أجزاء قليلة من المليون .

ويمكن أيضاً انجاز التحديد في المحاليل بالاضافة الى التحليل الغازي باستخدام تصنيف الجسم الصلب بالغازات (النادرة) المشعة . فلتحديد أثر الماء مثلاً في السوائل

العضوية ، يستخدم (CaC₂) الموجود فيه (Kr) كجسم صلب مصنف ، حيث تقاس الفاعلية لعنصر (⁸⁵Kr) المتحرر . فإذا كانت نسبة (H₂O) في الكحول الميثيلي هي (٢٥ ، ٠ - ٢٪) فإن فاعلية الكريبتون (⁸⁵Kr) المتحرر تتناسب مع كمية الماء المستخدم . غير أن المشكلة التحليلية الصعبة هي تحديد الأوكسجين المنحل في المساء أو السوائل الأخرى . ومع ذلك يمكن استخدام عنصر التالسيوم (¹¹¹) المصنف بـ (⁸⁵Kr) ، غير أن هذا التحديد يعتمد على التفاعل التالي :



إن نقصان فاعلية التالسيوم المصنف في الماء المقطر ، هو تغير خطي مع تركيز الأوكسجين المنحل إلى اقل تركيز مقاس (٣ ، ٥ جزء من المليون) . وهناك تطبيق خاص للأجسام الصلبة المصنفة بالغاز (النادر) المشع ، ويتم باستخدام المعايير الراديومترية (القياسية الاشعاعية) (¹¹¹) .

الملخص :

كما سبق نرى أن تطبيقات الغازات النادرة المشعة ، تقدم امكانيات جيدة في الكيمياء التحليلية وكيمياء الجسم الصلب . وتضمن القياسات التكنيكية العالية الحساسية ، التطبيق الواسع الانتشار لطرق التحليل الانبعاثي الحراري (ETA) الأمر الذي يفتح آمالاً مضيئة للمستقبل .

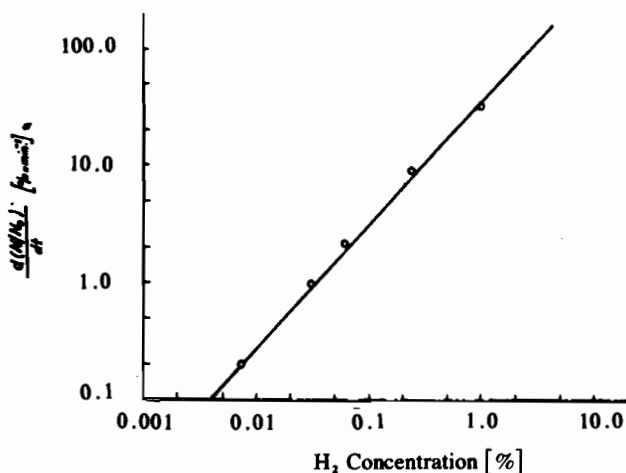


Figure 8 Response of PtO₂ (labeled by ⁸⁵Kr) to hydrogen at room temperature and nitrogen atmosphere.

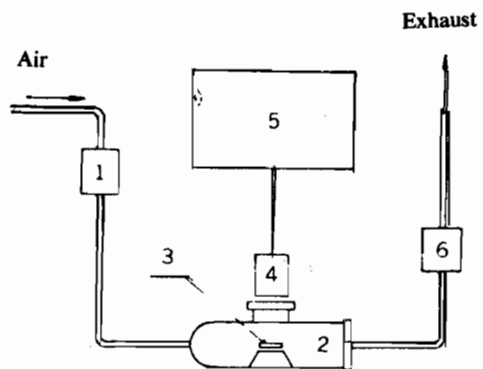


Figure 9 Apparatus for gas analysis using labeled solids: 1. metering valve, 2) reaction vessel, 3) inert gas-labeled 4) Geiger-Muller tube, 5) counts-rate meter, 6) flow

المراجع

- 1 — BALEK, V., «Emanation thermal analysis,» *Thermochim. Acta* 22, 1 (1977).
- 2 — FLUGGE, S. and ZIMENS, K.E.Z. *Physik. Chem. B* 42, 179 (1939).
- 3 — JECH, C. and KELLY, R.J. *Phys. Chem. Solids* 30, 465 (1969).
- 4 — BALEK, V., *J. Mat. Sci.* 4, 419 (1969).
- 5 — EMMERICH, W. D. and BALEK, V., *High Temp.-High Press.* 5,67 (1973).
- 6 — BALEK, V. and ZABORENKO, K.B., *Russ. J. Inorg. Chem. (transl.)* 14, 464 (1969).
- 7 — BALEK, V., *J. Amer. Cer. Soc.* 53, 540 (1970).
- 8 — BALEK, V., *J. Appl. Chem. (London)* 20, 73 (1970).
- 9 — BALEK, V., KROUPA, J., and PRACHAR, M., *Radiochem. Radioanal. Lett.* 28, 279 (1977).
- 10 — CHLECK, D.L., *Symposium on Radiochemical Methods of Analysis, Paper SM-55/41, IAEA, Vienna, 1969.*
- 11 — TOLGYESSY, J. and VARGA, S., *Talanta* 17, 659 (1970).
- 12 — *International J. Appl Radioisotapes.* 14, 599 (1963).
- 13 — *International J. American Ceramic Soc.* 53, 540 (1970).
- 14 — *J. of material Sci* 4, 419 (1969).

