

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

جمادى الأولى ١٤٠١ هـ
آذار ١٩٨٢ م

الغازات النادرة المشعة
«وسيلة هامة في مختبرات الأبحاث»

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 .

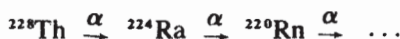
ويتحرر الغاز النادر المشع الداخلى في تركيب صلب باحدى الطرق الكيميائية أو الفيزيائية أو الميكانيكية التي تشوّه تركيب الشعيرات البلورية أو سطح الصلب فقط . وهذه هي الميزة الأساسية لتكوين عملية التحليل الانبعاثي الحراري (ETA = Emanation Thermal Analysis) ، والتي تعتمد على قياس مقدار تحرر ذرات الغاز النادر 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

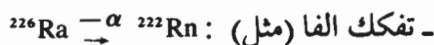
نادراً ، لذا كان من الضروري تصنيفها مع غاز نادر للتمكن من إجراء عملية القياس المستمر لانطلاق الغاز من العينات .

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 الأصل (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 يمتز النظير (الاهل) على سطح العينة . وفي تفاعلات النيوترون المنشط (n, α) ، (n, p) ، (n, γ) وانسطار النيوترون ، تشع المواد الصلبة بتلك النيوترونات في المفاعل النووي . ويتتج عن ذلك الغازات النادرة كالكربتون والارغون والكزينون ، كما هو مبين في الجدول (١) التالي :

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

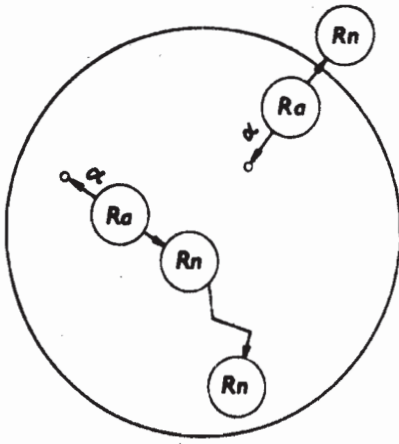


Figure 2 The recoil and diffusion process of inert gas release from a spherical grain .

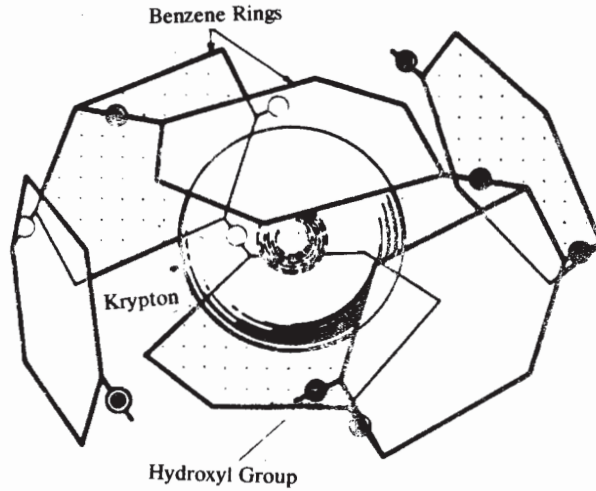


Figure 1 Scheme of ^{86}Kr - labeled hydroquinone .

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) ، تحررت ذرات هذا الغاز من الصلب باحدى الطرق التالية (راجع الشكل ٢) . وعندما تتوضع ذرات العنصر الاهل قريبة من سطح حبيبات المادة الصلبة ، فإن طاقة الارتداد (في حدود ١٠٠ ك . ا . ف) - والتي تكتسبها ذرات الغاز النادر خلال تفكك العنصر الأهل - ممكن أن تكون كافية لقذفها 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 :

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

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

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 للأجسام 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 :

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

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 .

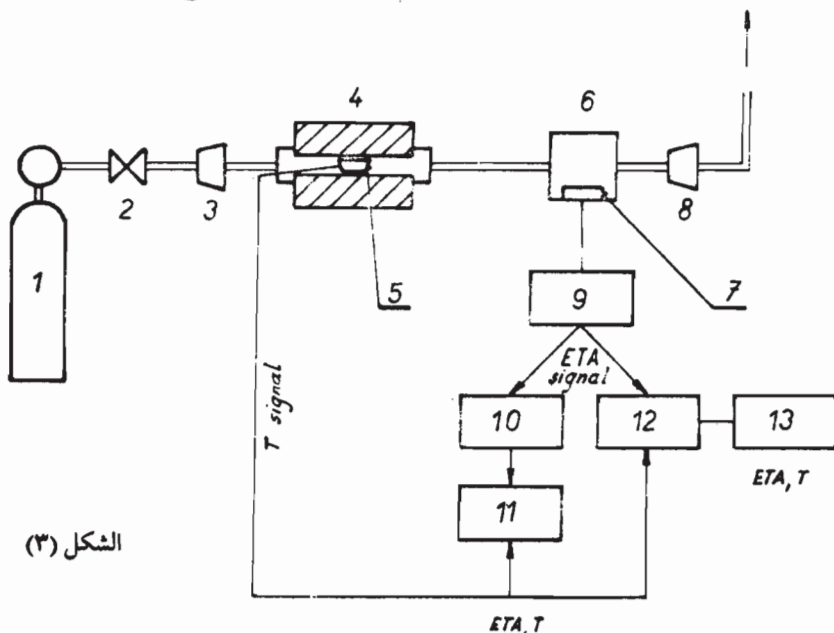
كما ويمكن حساب قيمة (E_d) بدلالة (E) الكلية ، وقيمة (E_r) التي نحصل عليها قياسياً وعند درجة حرارة منخفضة ، أي أن ($E_d = E - E_r$) .

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 بعدد الومضان أو بكاشف نصف ناقل متصل بعدد لقياس معدل العد . وتجري كافة قياسات نشاط جزيئات بيتا من العناصر (Xe , Kr) و (Ar) المشعة بعدد جيجر - ميلر (G - M) في حين تقاس الغازات ذات اشعاع جاما بعدد جاما الطيفي .



الشكل (٣)

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) .

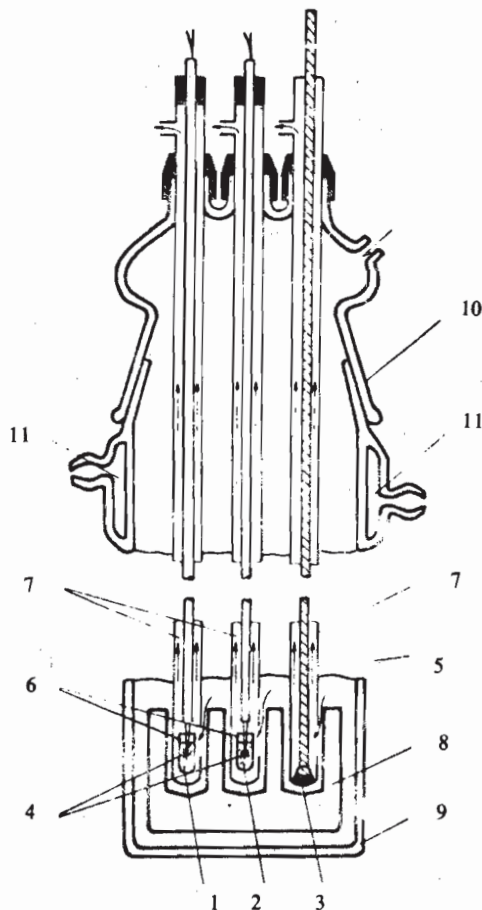


Figure 4 Reaction vessel of simultaneous apparatus for ETA - DTA and dilatometry . 1) labeled sample , 2) DTA reference sample , 3) dilatometer sample , 4) composite thermocouples , 5) quartz dilatometer , 6) quartz vessels , 7) supporting pipes , 8) metal block , 9) quartz outer vessel , 10) ground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

الأمان الإشعاعي لقياسات (ETA) :

تواجدت - خلال السنوات التي استخدمت فيها طريقة (ETA) - بعض الاسئلة 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 يجهز 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 ، التحفز 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 لنترات 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 الاشكال والتفاعل الكيميائي في المادة الصلبة ، بالتغير المحدد في معدل تحرر أو انطلاق الغاز . وعند استعمال التصنيف السطحي ، يتناسب الارتفاع الناتئ

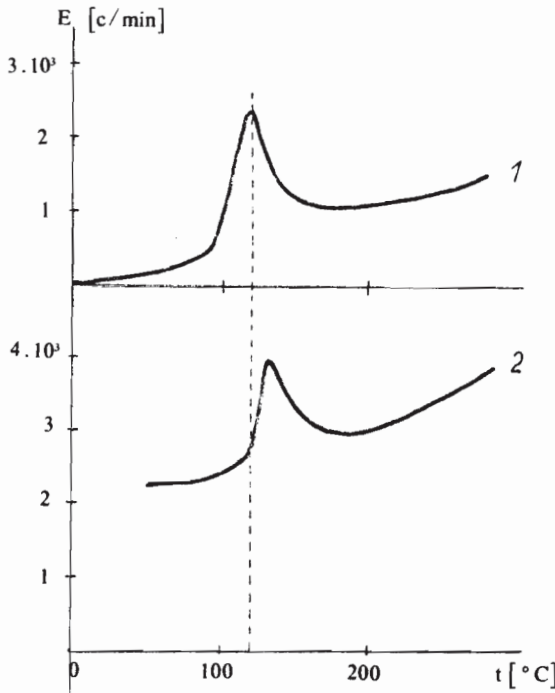


Figure 5 ETA heating curves of KNO_3 in the region of polymorphic transition . Curve 1 . sample surface labeled by ^{85}Kr ion bombardment , curve 2 . sample volume labeled by ^{228}Th during crystallization of the salt .

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 انخفاض 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 متناسبا مع

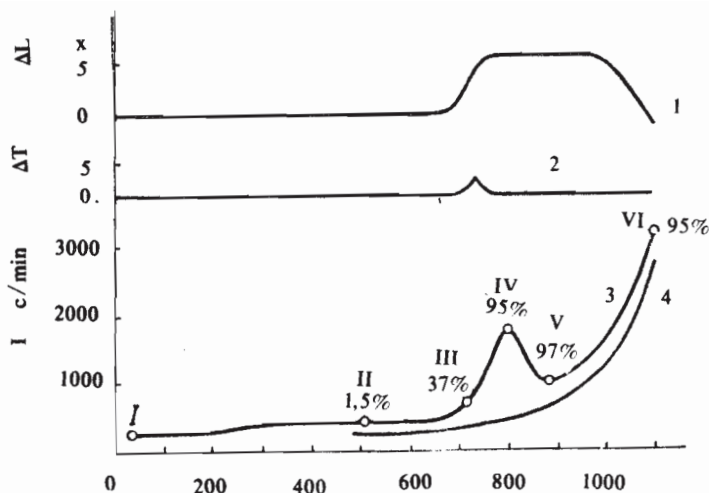


figure 6 ETA (curve 3) , DTA (curve 2) and dilatometry (curve 1) of ZnO - Fe₂O₃ mixture when heated at 10 Kmin⁻¹ rate. The ETA curve of the mixture during reheating after it was heated to 1100° C and cooled to 400° C is shown by curve 4. ZnO component was labeled by ²²⁸Th. Percentage ZnO taking part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

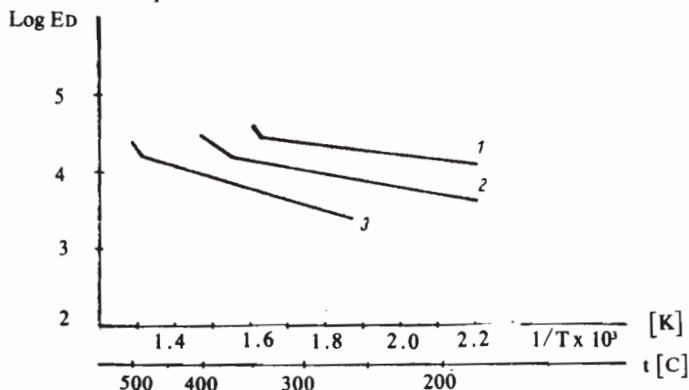


figure 7 plot log Ed vs 1/T for ferric oxide (ex - hydroxide) obtained during cooling samples preheated to 350° C (curve 1) , 410 (curve 2) , and 530° C (curve 3) .

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 لاختبار فاعلية 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) أكثر واقعية من الطرق العامة المستخدمة ، اذ تعطي صورة حقيقية عن الفاعلية بالنسبة لتفاعل المواد الصلبة .

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

العنصر	Ex — Carbonate (Fe ₂ O ₃) المسخنة الى درجة الحرارة			العينات التجارية		
	٧٠٠°	٩٠٠°	١١٠٠°	A.G	PPG	D.F.
مساحة السطح (م ^٢ /غ)	٥,٩	٠,٩	٠,٣	٧,٨	١٤,٨	٣,٨
قمة المنحنى ETA	٧٩٠	٩٢٥	٩٨٠	٩٢٠	٨٨٠	٧٢٠
عند درجة الحرارة (C°)						

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 (Log D 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) ، فإنه 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 (للمنسيج 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 الغيرات 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 تجاوز 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 الاهمية 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) الداخل فيه عنصر (Kr) ، وعدد 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) - المكربتن - 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 وتركيز 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 (٠,٢٥ - ٢٪) فإن فاعلية الكريبتون (⁸⁵Kr) المتحرر تتناسب مع كمية الماء المستخدم . غير أن المشكلة التحليلية الصعبة هي تحديد الاوكسجين المنحل في المساء أو السوائل الأخرى . ومع ذلك يمكن استخدام عنصر الثاليوم (^{١١١}) المصنف بـ (⁸⁵Kr) ، غير أن هذا التحديد يعتمد على التفاعل التالي :



إن نقصان فاعلية الثاليوم المصنف في الماء المقطر ، هو تغير خطي مع تركيز الاكسجين 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) (^{١١١}) .

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 .

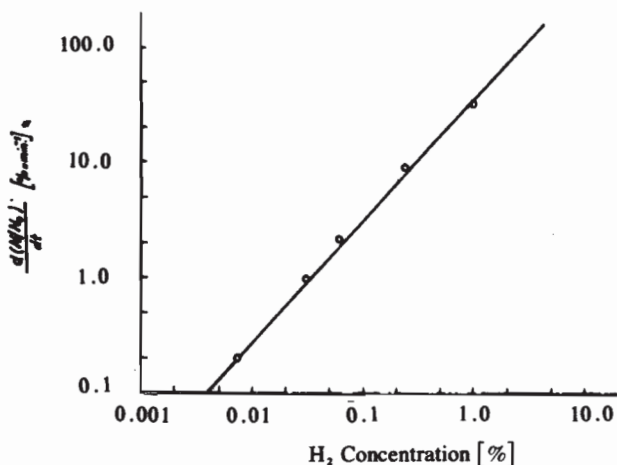


Figure 8 Response of PtO₂ (labeled by ⁸⁵Kr) to hydrogen at room temperature and nitrogen atmosphere.

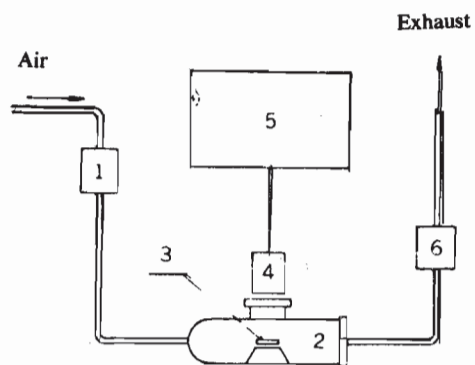


Figure 9 Apparatus for gas analysis using labeled solids: 1. metering valve, 2) reaction vessel, 3) inert gas-labeled 4) Geiger-Muller tube, 5) counts-rate meter, 6) flow

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 Radioisotopes.* 14, 599 (1963).
- 13 — *International J. American Ceramic Soc.* 53, 540 (1970).
- 14 — *J. of material Sci* 4, 419 (1969).