

قياس تركيز الاوكسجين العضوي في الالديهيدات باستخدام تقنية التحليل بالتنشيط النيوتروني التفاضلي

ضياء عبد المنعم نصرالله، بشرى جودة حسين *، هديل عبد الجبار *
* وزارة العلوم والتكنولوجيا
* قسم الفيزياء ، كلية التربية / ابن الهيثم، جامعة بغداد

الخلاصة

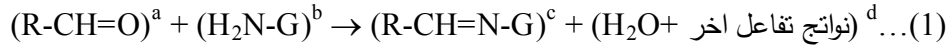
تم تحديد تركيز الاوكسجين العضوي في بعض المركبات العضوية من المجموعة الكربونيلية متمثلة بالالديهيدات باستخدام تقنية التحليل بالتنشيط النيوتروني التفاضلي (DNAA) ، وذلك باستبدال الاوكسجين $1.73 \times 10^6 \text{ n.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ بالنيتروجين المكافئ له وتشيع الأنموذج الجديد بفيض من النيوترونات السريعة مقداره ناتج من المولد النيوتروني. ثم حساب النشاط الاشعاعي الناتج باستخدام منظومة كاشف NaI(Tl)، بعد ذلك تحديد تركيز النيتروجين بالاستعانة بمنحني المعايرة الذي يشمل مركبات تحتوي على النيتروجين في تركيبها لها مواصفات كيميائية وفيزيائية معروفة جيداً. ولأجل مقارنة النتائج والتثبت من صحة استبدال الاوكسجين بالنيتروجين استخدمت طريقة كدال.

المقدمة

ان الاساس العلمي والتقني الذي يقوم عليه التحليل بالتنشيط النيوتروني لا يعود الى الخصائص الكيميائية وانما الى الخصائص الفيزيائية (الاشعاعية) للعناصر ونظائرها. تعد هذه الخصائص من ابرز مميزات الطريقة فالعناصر المتشابهة في خواصها وسلوكها الكيميائي التي يستعصي احيانا فصلها وتشخيصها وتعيين تراكيزها بالطرائق الكيميائية المألوفة، يمكن تحليلها بالتنشيط بسرعة ودقة [1]. على الرغم من المميزات العديدة للتحليل بالتنشيط النيوتروني ، الا ان هناك قيوداً او حدوداً تعرقل اتمام العمل لبعض من العناصر او المركبات. منها تداخل التفاعلات النووية (Nuclear Reaction Interference)، كذلك عدم استجابة عدد من العناصر للتنشيط النيوتروني بسبب انخفاض مقدار او قيمة المقاطع العرضية (Cross- section) لتلك العناصر او بسبب طبيعة وطاقة الاشعاعات النبعثة عن نواتج التشيع. يمكن تجاوز مشكلات التداخل (Interference) باختيار طرائق الفصل الكيميائي لعزل العناصر المطلوبة. اما العناصر التي لها مقاطع عرضية واطئة او تلك التي تولد نواتج مشعة ذات اعمار نصفية (Half- live) صغيرة جداً فيمكن اخضاعها لطريقة التنشيط بوسائل غير مباشرة ومعالجتها كيميائياً، يطلق عليها تقنية التحليل بالتنشيط النيوتروني التفاضلي Derivative Neutron Activation Analysis (DNAA)، اذ تقوم هذه التقنية على اساس تحضير مشتق كيميائي من العنصر المطلوب [2].

آلية عمل تقنية (DNAA)

آلية العمل الكيميائي - الفيزيائي أتبع في تقنية (DNAA) لتحديد الاوكسجين العضوي في بعض المركبات العضوية الكربونيلية (الالديهيدات) التي تتضمن تفاعل مجموعة الكربونيل (C=O) التي تحويها الالديهيدات مع الكواشف العضوية والتي صيغتها العامة هي (H₂N-G) ويمكن تمثيل هذا التفاعل بالمعادلة ادناه [3]



اذ ان :

a : يمثل الالديهيد المستعمل لاحتوائه على (C=O) .

b : الكاشف العضوي المستعمل.

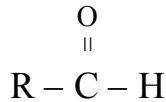
c : مشتق الالديهيد لاحتوائه على (C=N).

d : ماء + نواتج تفاعل آخر

ان المشتق الناتج للالديهيد (المتمثل بالحرف c في معادلة التفاعل) يستعمل مباشرة لأجل تحديد النيوتروجين (N) المستبدل بالاكسجين (O) وذلك باستعمال النيوترونات الناتجة من مولد نيوتروني ذي الطاقة (14MeV) على اساس الطاقة (0.511MeV) المنبعثة من فوتون كما الناتج من انحلال النيوترون من التفاعل $^{13}\text{N} (n-2n) ^{14}\text{N}$ ذي عمر النصف $(t_{1/2} = 9.96 \text{ min})$ [4] التي قيسست باستخدام منظومة كاشف NaI (TI).

الالديهيدات

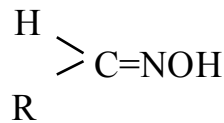
هي مركبات عضوية تحتوي على الكربون والهيدروجين والاكسجين في تركيبها وتتميز بوجود المجموعة الفاعلة فيها والمعروفة بمجموعة الكربونيل، صيغتها العامة هي



اذ ان R تمثل مجموعة عضوية ومجموعة الكربونيل متمثلة بالصيغة (C = O) (5) . يمثل الجدول (1) بعض الالديهيدات التي استعملت في هذه الدراسة.

مشتقات الالديهيدات

في حالة تفاعل الالديهيد مع الكاشف العضوي (الكاشف المستخدم في هذه الدراسة هو Hydroxylamine hydrochloride) [5] فان الناتج يكون مشتق الالديهيد (Oxime) ويتميز بان له تركيبا بلوريا - صلبا وله درجة انصهار حادة [3] . الصيغة الكيميائية للكاشف الناتج في هذه الدراسة هي



الاجهزة المستخدمة

1. المولد النيوتروني Neutron Generator : منظومة متكاملة يتم بواسطتها توليد نيوترونات سريعة احادية الطاقة

(14MeV) . النوع المستخدم في هذا البحث (T-400) فرنسي المنشأ ويوضح الشكل (1) الاجزاء الرئيسية

للمولد النيوتروني .

2. منظومات الكشف والقياس

- منظومة لقياس الفيض النيوتروني متمثلة بكاشف ثالث فلوريد البورون (BF_3) .

- منظومة لقياس طيف اشعة كما المنبعثة من النماذج المشعة متمثلة بكاشف آيوديد الصوديوم المطعم

بالتاليوم NaI(TI) و يوضح الشكل (2) مخططا له. يتكون الكاشف من بلورة ذي ابعاد (5*5) in من

النمط البئري (Well Type) يوضع في داخل درع من الرصاص لتقليل الخلفية الاشعاعية. اما قدرة التفريق الطاقى للكاشف التي هي قابلية الكاشف على كشف خطين طاقيين متقاربين فانها تعطى بالمعادلة ادناه:

$$100 * \text{موقع الذروة} / \text{عرض الخط الطاقى} = R \%$$

وقد كانت (9.90%). بالنسبة الى كفاية الكاشف NaI(Tl) هي النسبة بين عدد النبضات الخارجة من الكاشف الى عدد فوتونات اشعة كاما الساقطة عليه.

3. جهاز بخنر : تم استخدامه لترشيح البلورات المنفصلة (الاوكسيم) وتجفيفها.

الاجراءات العملية

اخذ وزن معين من الكاشف العضوي هيدروكسيل امين هيدروكلوريك ،واضيف اليه محلول هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) ببطئ، بعدها يضاف أي من الالديهيدات المذكورة في الجدول (1) والمحسوبة نسبة الاوكسجين لها نظرياً. لوحظ انفصال بلورات تمثل مشتق الالديهيد (الاوكسيم) خلال مدة قصيرة، بعدها رشحت البلورات وجففت بالاستعانة بجهاز (بخنر) ثم كبسها وتعرضها الى الفيض النيوتروني المنبعث من المولد النيوتروني الذي كان $(1.73 * 10^6 \text{ n.cm}^{-2} . \text{s}^{-1})$ ، وحساب النشاط الاشعاعي لها باستخدام منظومة كاشف NaI(Tl) في مدة قياس (900Sec). بالاستعانة بمنحني المعايرة المبين في الشكل (3) تتم معرفة نسبة النيتروجين التي استبدلت والتي تمثل في النهاية تركيز الاوكسجين في تلك الالديهيدات.

النتائج ومناقشتها

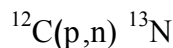
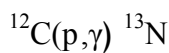
يبين الجدول (2) الالديهيدات والمشتق الناتج (الاوكسيم) مع نسبة النيتروجين (النظرية والعملية) فيها .اما الجدول (3) فيبين نسبة الاوكسجين (النظرية والعملية) التي حسبت القيم النظرية لها بالاستعانة بالعلاقة أدناه

$$\left[100 * \frac{\text{الوزن الذري للعنصر}}{\text{الوزن الجزيئي للمركب}} \right]$$

والقيم العملية له حسبت من العلاقة التناسبية التي تربط بين قيم النيتروجين النظرية والعملية فضلا عن قيم الاوكسجين النظرية ومنها نجد قيم الاوكسجين العملية . كما ان الاشكال (4,5,6,7) توضح شكل الاطياف الطاقية لأشعة كاما الناتجة من منظومة NaI(Tl) لهذه المشتقات .يمكن تقويم النتائج ومعرفة مدى الضبط في القياسات (Precision) خلال تكرار التشيع والقياس لمرات عديدة لانموجين، وقد أختير مشتقا (Formaldehyde, Benzaldehyde) لهذا الغرض ويعبرالجدول (4) عن ضبط القياس والانحراف المعياري النسبي .كما يبين الجدول (5) كل من (Gross) و (Net) فضلا عن (FWHM) الخاصة بالاطياف الطاقية للمركبات المستعملة في هذه الدراسة . أما بالنسبة الى تصحيح التداخلات الناتجة التي حصلت في هذه الدراسة كانت متمثلة بمايأتي:

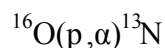
1. تتداخل النظيرين (^{12}C) ، (^{13}C) والذين يعطيان (^{13}N) حسب التفاعلين ادناه ويعمر نصف (9.96min) لكلا

التفاعلين [4,6] .



لقد صححت هذا التداخل خلال أخذ أنموذج هيدروكاربوني وتشيعه، ومن ثم طرح قيمة النشاط الاشعاعي له من قيمة النشاط الاشعاعي لكل المركبات الحاوية على الكاربون والمستعملة في هذه الدراسة.

2.تداخل نظير (^{16}O) الذي يعطي (^{13}N) حسب التفاعل أدناه [4، 7]



لمعالجة هذا التداخل أخذ ماء مقطر وطرحت قيمة النشاط الإشعاعي له من قيمة النشاط الإشعاعي لكل المركبات الحاوية على الاوكسجين في هذه الدراسة.
لقد استخدمت طريقة كدال التي هي طريقة أخرى للقياس لأجل المقارنة و تثبيت صحة النتائج المتمثلة بالخطوات العملية لتحويل الكيتون الى مشتقه، فقد تم حساب تراكيز النيتروجين في مشتقات الالديهيدات المستعملة في هذه الدراسة.

الاستنتاجات

- 1.أمكانية تطبيق (DNAA) لقياس تركيز الاوكسجين في مجموعة الكاربونيل الموجودة في الالديهيدات.
- 2.يقترن تركيز عنصر النيتروجين المقاس في مشتق الالديهيد مع القيم النظرية المحسوبة من الصيغة التركيبية للمركبات المستعملة الذي بدوره يعطي قيما لتركيز الاوكسجين مقارنة للقيم النظرية المحسوبة، وهذا يؤكد مدى صلاحية الطريقة.

المصادر

- 1.Desoete,D. ;Gijbels,R .and Hoste,J. (1972). "Neutron Activation Analysis", Wiley Interscience,New York,
- 2.القيسي، مجيد محمد علي(1986) "الكيمياء الإشعاعية"، الطبقة الثانية، مطبعة الجامعة التكنولوجية.
3. Vogel,A.I .(1966).“Text Book of Practical Organig chemistry Including Qualitative organic Analysis”
4. Ehmann, W. D. ; Khalil S. R and Koppenaal, D. W. , (1980) " Radioanalytical Chemistry" , 59(2) : 407
5. Seager, S.and Slabaugh, M., (1997). " Organic & Biochemistry for Today "Third Edition
6. James , W.D. ; Ehmann , W.D.and Hamrin , C.E. (1976). " Radioanalytical Chemistry" , 32:195
7. Tolgyessy , J. and Kyrs , M. (1989) " Radioanalytical Chemistry" , 2: 49.

جدول (1) نماذج من الالدهيدات التي تم استخدامها في الدراسة

Composition Formula	Aldehydes
CH ₃ CHO	Acetaldehyde
C ₆ H ₅ CHO	Benzaldehyde
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CHO	Butyraldehyde
H-CHO	Formaldehyde
$\begin{array}{c} \text{OHCCH}_2\text{CHCH}_2\text{CHO} \\ \\ \text{CHO} \end{array}$	Formylpentandial

جدول (2) المركبات العضوية المتفاعلة مع الكاشف ونسب النيتروجين فيها مع صحة النتائج

Stan. No.	Aldehydes	Oximes	Theor. N%	Exper N%	Accuracy %
1	Acetaldehyde	Acetaldehydeoxime	23.71	22.46	5.272
2	Benzaldehyde	Benzaldehydeoxime	11.56	11.43	1.124
3	Butyraldehyde	Butyraldehydeoxime	16.08	15.77	1.927
4	Formaldehyde	Formaldehydeoxime	31.10	31.04	0.192
5	Formylpentandial	Formylpentandialoxime	9.78	9.29	5.010

جدول (3) نسب الاوكسجين مع صحة النتائج للمركبات المتفاعلة مع الكاشف

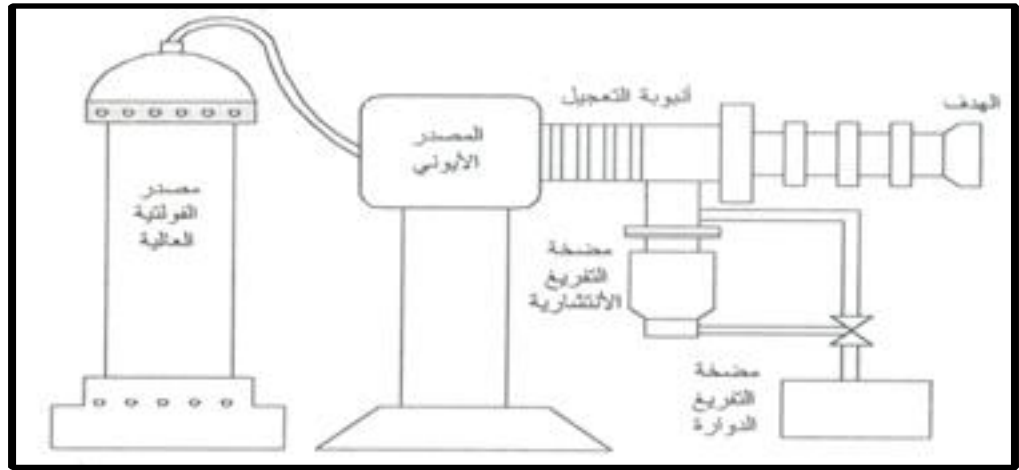
Stan. No.	Theor. O%	Exper O%	Accuracy %
1	36.32	34.40	5.286
2	15.07	14.90	1.128
3	22.19	21.76	1.937
4	53.28	53.17	0.206
5	12.48	11.85	5.048

جدول (4) ضبط القياسات لمشتقي (Formaldehyde, benzaldehyde)

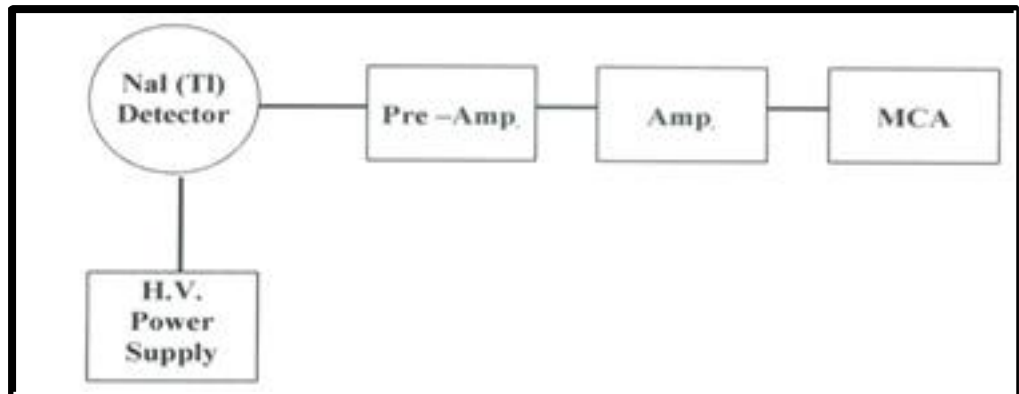
Oximes	No. of Analysis				Mean ± S. D.	Precision %
Benzaldehydeoxime	11.43	11.33	11.45	11.32	11.38 ± 0.05	0.43
Formaldehydeoxime	31.04	31.08	31.05	31.02	31.04 ± 0.02	0.06

جدول (5) قيم (FWHM، Net، Gross) لأطياف المركبات المستخدمة

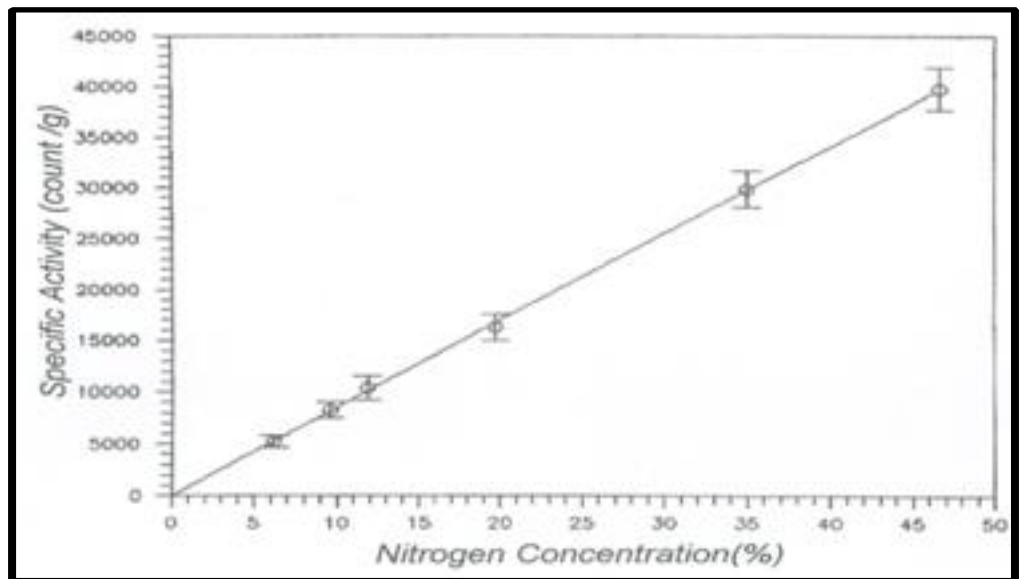
Stan. No.	GROSS	NET	FWHM(KeV)
1	21137	15228	53
2	13015	9313	50
3	20972	14036	51
4	38615	26596	51
5	8637	5514	50



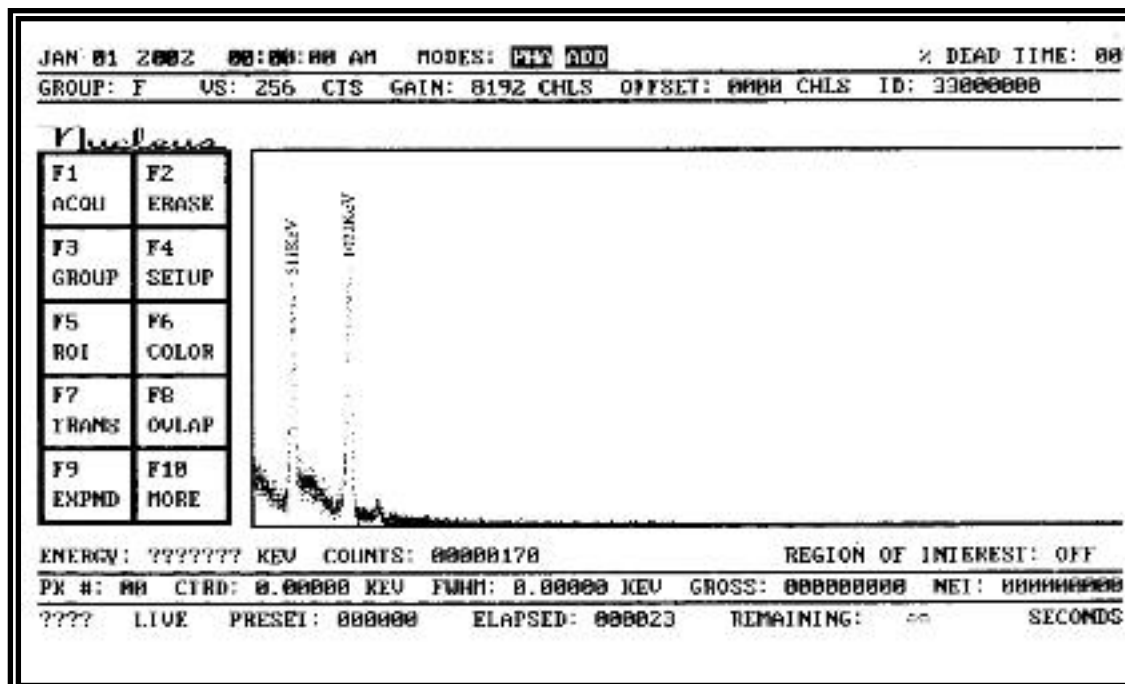
شكل (1) الاجزاء الرئيسية للمولد النيوتروني



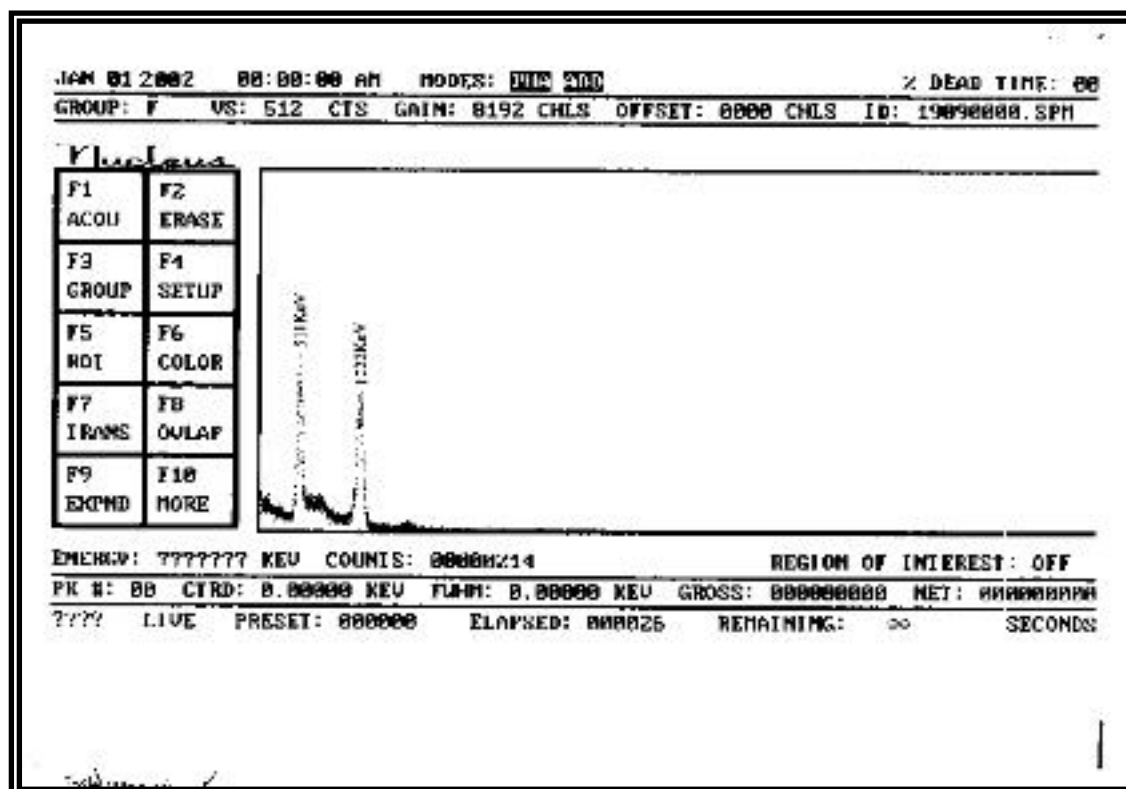
شكل (2) مخطط لمنظومة كاشف NaI(Tl)



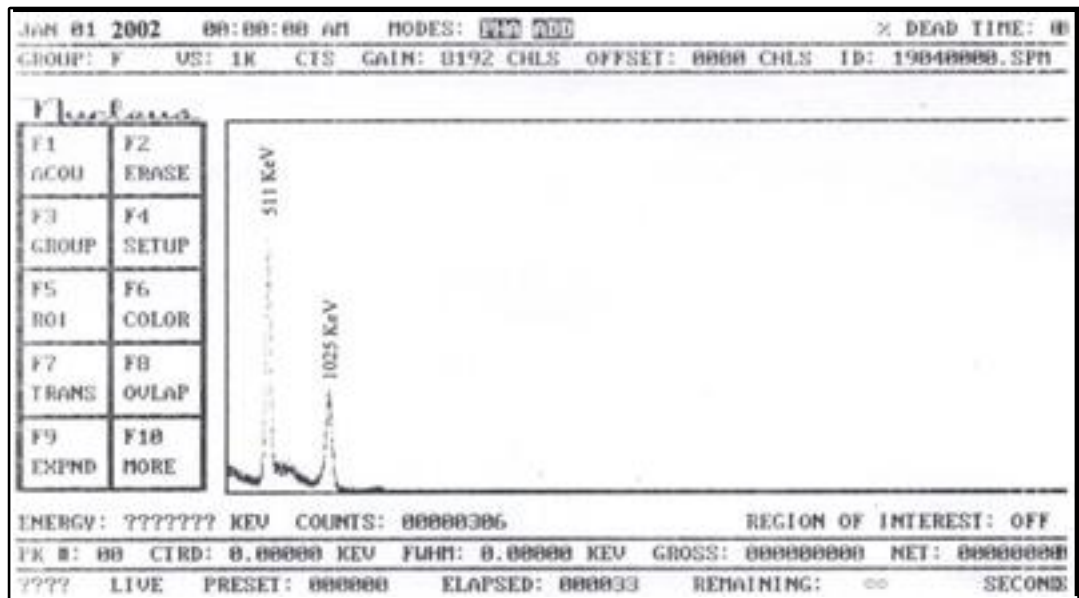
شكل (3) منحنى المعايرة للمركبات النيتروجينية



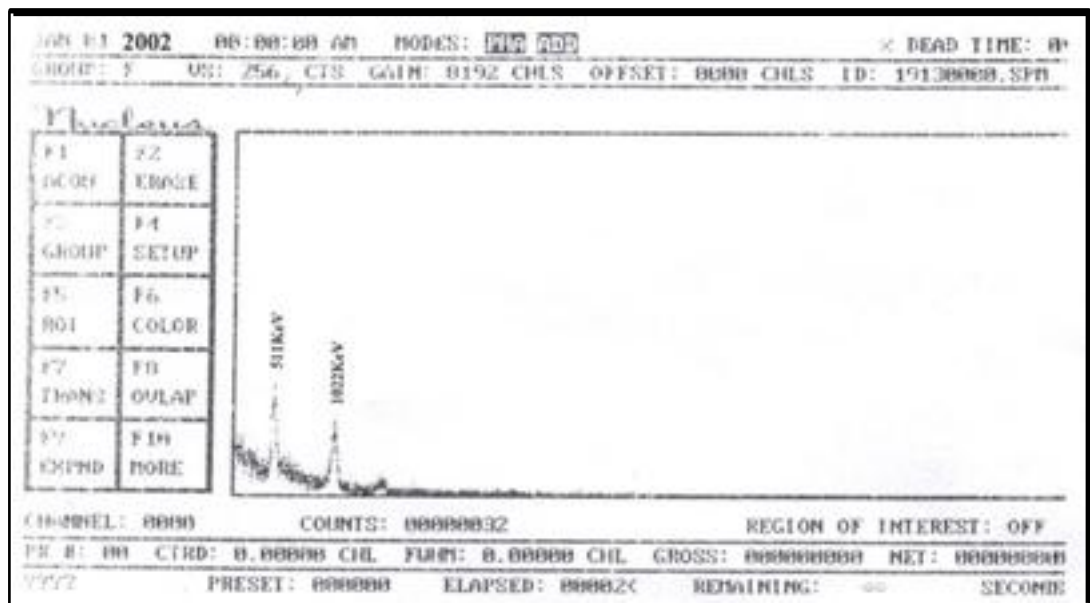
شكل (4): الطيف الطاقى لمشتق (acetaldehydeoxime)



شكل (5): الطيف الطاقى لمشتق (Benzaldehydeoxime)



شكل (6) الطيف الطاقي لمشتق (Formaldehydeoxime)



شكل (7) الطيف الطاقي لمشتق (Formylpentandialoxime)

Measurement Of Organic Concentration in Aldehydes By The Derivative Neutron Activation Analysis Technique

D.A.AL-Munem, *B.J.Hussein and *H.A.AL- Jabbar

Ministry of Sciences and Technology,

***Department of Physics, College of Education , Ibn AL- Hatham, Baghdad University**

Abstract

The aim of this paper is determine the concentration of the organic oxygen in some organic compounds (Aldehydes) by the derivative neutron activation analysis technique, and the derivative of the oxygen by the nitrogen equivalent to it and the irradiation of a new sample in fluence ($1.73 \times 10^6 \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$) by the neutron generator .Then the calculation of the radioactivity which is done by using NaI(Tl) . After that we determine the concentration of nitrogen by calibration curve that includes nitrogen compounds which have apparent chemical and physical characteristics .For comparison the result is done by using keldal method.

