

تعیین جیوه در ماهی و سایر مواد زیست شناختی

با استفاده از تجزیه به طریق پرتو دهی نوترونی به روش تخریبی

ایرج بیات و نادیه جمالی رئوفی

سازمان انرژی اتمی - واحد پسمانداری

چکیده

تعیین عناصر سمی در نمونه‌های مختلف و در غلظت‌های پایین از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. امروزه روش‌های دستگاهی جدید، دقیق و حساسی برای تعیین عناصر سمی مورد استفاده قرار می‌گیرند، که اکثراً چند عنصر را همزمان در یک نمونه و با دقت بسیار زیادی تعیین می‌کنند. مهم‌ترین این روش‌ها روش فلورسانس اشعه ایکس، جذب اتمی، ICP، فلوریمتری، طیف سنج جرمی و تجزیه به روش پرتو دهی نوترونی است. در این مقاله پژوهشی تعیین جیوه در مواد غذایی و زیست شناختی از طریق تجزیه به روش پرتو دهی نوترونی به وسیله تقطیر و تبادل ایزوتوپی تشریح می‌گردد. میزان حد شناسایی با این روش ۱۰-۱۵ گرم جیوه در یک گرم ماده زیست شناختی است. این روش برای عناصری که سطح مقطع مؤثر بزرگی برای جذب نوترون دارند از دقت و حساسیت بالایی برخوردار است. با این روش می‌توان غلظت جیوه و سایر عناصر سمی را در مواد غذایی به‌طور دقیق تعیین کرد. آزمایش‌های انجام شده نشان می‌دهد که مقدار غلظت جیوه در ماهی، خاویار، تنباکو و سرم افراد مبتلا به سرطان خیلی پایینتر از حد مجازی است که سازمان جهانی بهداشت* (WHO) و سازمان خواربار و کشاورزی** (FAO) به عنوان غلظت مجاز برای جیوه در نظر گرفته‌اند. نتایج حاصل هیچ‌گونه آلودگی نسبت به جیوه را در موارد ذکر شده نشان نمی‌دهد.

مقدمه

تجزیه به روش پرتو دهی نوترونی یکی از روش‌های حساس و دقیق رادیوشیمی است. این روش برای تعیین عناصر کم مقدار که از نظر کمی و کیفی توسط سایر روش‌های تجزیه شیمیایی قابل شناسایی نمی‌باشند، به کار می‌رود.

این روش اولین بار در سال ۱۹۳۵ توسط لوی هایلدا^۱ و گ. هوسی^۲ و همزمان از طرف شیمیدان معروف آمریکایی گلن سی برگ^۳ معرفی گردید.

با بمباران کردن مواد غذایی و زیست شناختی در واکنشگاه یا شتاب دهنده‌ای که نوترون تولید می‌کنند، قسمتی از اتم‌های موجود در نمونه طبق واکنش هسته‌ای (π, γ) به رادیو ایزوتوپها یا رادیو نوکلیدهایی تبدیل می‌شوند، که اغلب پرتوهای بتا و گاما گسیل می‌کنند. با توجه به مقدار این انرژی گاما و شدت آن نوع و مقدار اتم‌های مذکور شناسایی و محاسبه می‌شود.

برای پرتو دهی، مواد اغلب از نوترون‌های حرارتی، فوق حرارتی، سریع و گاهی نیز از نوترون‌های تأخیری استفاده می‌شود. نوترون‌های حرارتی با انرژی ۰.۰۲۵ eV که برای جذب نوترون دارد هسته‌های اتم که سطح مقطع مؤثر مناسبی برای جذب نوترون دارد ترکیب می‌شود. انرژی تحریکی هسته جدید که برابر انرژی اتصال نوترون است به صورت یک یا چند فوتون گاما ساطع می‌شود.

روش تجزیه به طریق پرتو دهی نوترونی یک روش هسته‌ای در شیمی تجزیه است، زیرا اطلاعات حاصل در نتیجه تحریک هسته اتم صورت می‌گیرد، در حالی که در سایر روش‌های تجزیه مانند جذب اتمی، ICP و نورسنجی، از تحریک الکترون‌های پوسته اتم استفاده می‌شود. میزان حساسیت این روش به سطح مقطع مؤثر و درصد ایزوتوپ پایدار عنصر بستگی دارد. هر چه سطح مقطع مؤثر بزرگتر باشد احتمال برخورد نوترون با آن بیشتر می‌شود، و با افزایش انرژی نوترون سطح مقطع مؤثر طبق قانون $1/v$ نقصان می‌یابد.

روش تجزیه به طریق پرتو دهی نوترونی یک روش تجزیه جهت تعیین غلظت عناصر کم مقدار فلزی است. از این روش نمی‌توان جهت شناسایی ترکیبات آلی سمی مانند استرکینین، باریتورات،

1. Lew Hilde 2. G. Hevesy 3. Glen T. Seaberg

* WHO مخفف World Health Organization است.

** FAO مخفف Food and Agriculture Organization است.

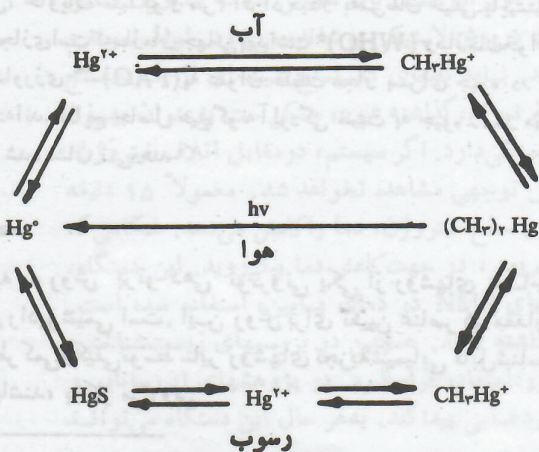
پژوهشهای اخیر اهمیت تأثیر این عناصر را در مکانیسم موجودات زنده نمایان ساخته است، ولی هنوز در این گستره زمینه‌های ناشناخته شده بسیاری وجود دارد که به تحقیقات بیشتری نیازمند است.

سمیت ترکیبات جیوه

عنصر جیوه به خودی خود سمی نیست و سمیت آن شدیداً تابع نوع پیوند شیمیایی و طریقه جذب آن توسط اعضای بدن می‌باشد (۳). ترکیبات آن به صورت متیل جیوه CH_3Hg بی‌اندازه سمی است و در غلظتهای کم، سوخت و ساز بدن را فلج می‌کند. ترکیبات معدنی این عنصر به وسیله میکروبهای آبی به متیل و دی‌متیل جیوه تبدیل می‌شوند که دی‌متیل جیوه در محیط قلبیایی به یون CH_3Hg^+ تبدیل شده و سبب آلودگی اتمسفر می‌شود (۴). متیل جیوه در چربی بدن به خوبی حل و ذخیره می‌گردد و چنانچه غلظت آن از $5 ppm$ تجاوز کند باعث ضایعات عصبی، اختلال در سیستم کروموزومی، لطمه زدن به کلیه و روده، دستگاه بینایی و شنوایی و عدم تعادل می‌شود (شکل ۱). خوشبختانه مقدار جیوه در کشورهای درحال توسعه که از متیل جیوه به عنوان سم دفع آفات نباتی استفاده نمی‌کنند از حد مجاز خود تجاوز نکرده است. ولی در کشورهای پیشرفته صنعتی این مقدار نسبتاً بیشتر است، لذا کلیه مواد غذایی که از خارج وارد کشور می‌شود قبل از مصرف باید از نظر مقدار جیوه و سایر عناصر سمی کنترل شود. مطابق توصیه سازمان جهانی بهداشت مقدار مجاز جیوه در مواد غذایی $5 ppm$ است. مقدار مجاز جیوه در آب آشامیدنی در آمریکا و شوروی $5 ppb$ در نظر گرفته شده است.

روش آزمایش

حداکثر 150 میلی گرم ماده زیست‌شناختی نمونه استاندارد مانند جگر گاو $SRM 1577$ یا برگ شبدر $SMR 1471$ را به طور جداگانه در دو آمپول از کوارتز که برای این منظور تهیه شده وزن می‌کنیم. به منظور جلوگیری از فرار ترکیبات آلی آمپولها



شکل ۱. چرخه جیوه در محیط زیست

هستامین، مرفین و سایر مواد آلی سمی که از هیدروکربنها تشکیل شده‌است استفاده کرد، در حالی که با بهره‌گیری از این شیوه مقادیر بسیار کم یا ناچیزی از سموم عناصری مانند جیوه، سلنیم، تالیم، آرسنیک در نمونه‌ای از خون، ادرار، مدفوع، ناخن و موی سر به‌طور دقیق قابل شناسایی است. این روش در عرصه علوم گوناگون کاربردهای متعددی دارد که از جمله استفاده از آن در بخش پلیس جنایی، باستان‌شناسی، زمین‌شناسی، زیست‌شیمی، اکولوژی و تعیین آلودگی محیط زیست نسبت به عناصر سمی است. در کاربرد این روش باید به نکات ذیل توجه شود:

- ۱- سطح مقطع مؤثر عناصری که پرتو داده می‌شوند، باید به اندازه کافی بزرگ باشد.
- ۲- نیم عمر رادیونوکلیدهای حاصل از واکنش هسته‌ای (n, γ) کافی باشد.
- ۳- پرتوهای گامای گسیل یافته از نمونه و از استاندارد در حد قابل اندازه‌گیری باشند.
- ۴- جهت پرتو دهی و انجام واکنشهای هسته‌ای شار نوترونی به حد کافی موجود باشد.

۵- مقدار کافی از عنصر مورد نظر در نمونه وجود داشته باشد، این مقدار برای عناصر مختلف متفاوت است و بستگی به سطح مقطع مؤثر و درصد ایزوتوپی عنصر مورد نظر دارد.

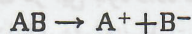
علاوه بر این باید در نظر داشت که این روش به طریق مطلق و نسبی انجام می‌شود. در روش مطلق عواملی مانند شار نوترونی (تعداد نوترونها بر سانتی‌متر مربع ثانیه) نیم عمر، سطح مقطع مؤثر ($barn = 10^{-24} cm^2$) و درصد ایزوتوپی عناصر معلوم است و در این صورت با توزین نمونه فعالیت تولید شده، محاسبه می‌شود. در این روش با توجه به اینکه شار نوترونی در زمان پرتو دهی دستخوش نوساناتی می‌شود، نمی‌توان فعالیت یک رادیونوکلید را از نظر کمی با دقت و حساسیت بالایی اندازه‌گیری نمود.

جهت جلوگیری از این خطا اغلب از روش نسبی استفاده می‌شود، یعنی همراه با نمونه یک نمونه استاندارد با غلظت مشخص نسبت به عناصر مورد نظر، مورد پرتو دهی نوترون قرار می‌گیرند. بنابراین شار نوترونی با توجه به مشخص بودن غلظت استاندارد در زمان پرتو دهی طبق روابط داده شده تصحیح می‌گردد (۱). با روش نسبی می‌توان غلظت عناصر کم مقدار را در گستره 10^{-6} تا 10^{-13} گرم به خوبی تعیین کرد.

وجود عناصر کم مقدار از نظر کیفی در مرغوبیت مواد غذایی بی‌تأثیر نیست. مثلاً عنصر وانادیم در غذای موشها (۲) تأثیر کلی در سرعت رشد آنها دارد. ضرورت وجود این عناصر در ارگانهای موجود زنده به حدی است که در صورت عدم وجود آنها، موجود زنده نمی‌تواند رشد کند و به حیات خود به‌طور طبیعی ادامه دهد. اهمیت عناصر کم مقدار در گستره علوم و تکنولوژی قابل تردید نیست. به عنوان نمونه می‌توان اهمیت این مسأله را در ساخت ترانزیستورها مورد توجه قرار داد. با توجه به شناختی که تا به حال در زمینه عناصر کم مقدار حاصل شده است، عنصری را در غلظتهای پایین (گستره ppm و ppb) کم مقدار می‌نامیم، که این عنصر علی‌رغم غلظت کم خود تأثیر نسبتاً زیادی روی خواص فیزیکی و شیمیایی ماتریس خود اعمال نماید.

می باشد. با توجه به اینکه شکل این معادله تعریفی از يك محلول ایده آل است، پتانسیل شیمیایی هر ترکیب تابع خطی از $\ln x_j$ خواهد بود.

برای واکنش انحلال



پتانسیل‌های شیمیایی عبارتند از:

$$\mu_A = \mu_{oA} + RT \ln x_A$$

$$\mu_B = \mu_{oB} + RT \ln x_B$$

$$\mu_S = \mu_{oS}$$

اندیسهای A و B و S به ترتیب به یونهای A^+ و B^- و جامد AB اشاره می نماید.

با استفاده از فعالیت‌های a_j که توسط ضریب فعالیت γ_j به غلظتها ارتباط داده می شود برای محلولهای غیرایده آل می توان معادلات مربوطه را نوشت. داریم $a_j = \gamma_j x_j$ و از اینجا

$$\mu_A = \mu_{oA} + RT \ln \gamma_A x_A$$

$$\mu_B = \mu_{oB} + RT \ln \gamma_B x_B$$

و μ_S مانند گذشته با μ_{oS} برابر است.

انرژی آزاد گیبس برای واکنش انحلال در حالت غیر ایده آل عبارت است از:

$$\begin{aligned} \Delta G &= \mu_A + \mu_B - \mu_S \\ &= (\mu_{oA} + \mu_{oB} - \mu_{oS}) + RT \ln (\gamma_A \gamma_B x_A x_B) \end{aligned}$$

غلظت یونهای A^+ و B^- در محلولهای اشباع شده همان غلظت مربوط به جلا لیت تعادلی، C_o ، است.

$$x'_A = x'_B = C_o$$

که در آن x'_A و x'_B اجزای مولی در محلول اشباع شده و C_o جلا لیت AB است که به صورت جزء مولی بیان می شود.

انرژی آزاد انحلال، $\Delta G'$ ، برای محلول اشباع شده برابر خواهد بود با:

$$\Delta G' = \Delta G_o + RT \ln (\gamma'_A \gamma'_B C_o^2)$$

در يك محلول فوق اشباع شده با غلظت C:

$$x''_A = x''_B = C$$

که در آن اجزای مولی x''_A و x''_B و انرژی آزاد $\Delta G''$ دارای شکل مشابه زیر هستند:

$$\Delta G'' = \Delta G_o + RT \ln (\gamma''_A \gamma''_B C^2)$$

در اینجا بهتر است محلول اشباع شده را در حالت استاندارد، STP، در نظر بگیریم. زیرا نیروهای محرکه کل هم برای انحلال و هم برای تبلور صفر است. بایه کاربردن حالت استاندارد می بینیم که نیروی محرکه برای انحلال در محلول فوق اشباع عبارت است از:

$$\Delta G'' - \Delta G' = RT \ln \left(\frac{\gamma''_A \gamma''_B C^2}{\gamma'_A \gamma'_B C_o^2} \right)$$

اینک اگر فرض کنیم که ضرایب فعالیت در محلولهای فوق اشباع

شده و اشباع شده یکسان باشد یعنی

$$\gamma'_A = \gamma''_A, \quad \gamma'_B = \gamma''_B$$

و عبارت به صورت زیر ساده می شود

$$\Delta G'' - \Delta G' = 2RT \ln \frac{C}{C_o}$$

واکنش تبلور عکس واکنش انحلال است. بنابراین نیروی محرکه تبلور، ΔG^* ، برابر خواهد بود با:

$$\Delta G^* = -2RT \ln \frac{C}{C_o}$$

اکنون ما در موقعیتی هستیم که می توانیم فوق اشباع شدگی متداول، σ ، را با نیروی محرکه حقیقی که در بالا به دست آمده است مقایسه نماییم. در دمای ثابت، این فقط بدان معنی است که رفتار دو تابع با یکدیگر مقایسه شود

$$\frac{C - C_o}{C_o}$$

$$\ln \frac{C}{C_o}$$

اگر بسط $\ln(C/C_o)$ را بنویسیم، به دست می آوریم:

$$\ln \frac{C}{C_o} = 2 \left[\frac{C - C_o}{C + C_o} + \frac{1}{3} \left(\frac{C - C_o}{C + C_o} \right)^3 + \dots \right]$$

برای مقادیر کوچک فوق اشباع شدگی

$$C \approx C_o$$

$$C + C_o \approx 2C_o$$

بنابراین

$$\ln \frac{C}{C_o} \approx 2 \frac{C - C_o}{2C_o} = \frac{C - C_o}{C_o} = \sigma$$

و در می یابیم که برای مقادیر کوچک σ :

$$\sigma = \ln \frac{C}{C_o}$$

لذا برای مقادیر کوچک اشباع شدگی استفاده از σ به عنوان شاخص نیروی محرکه قابل توجیه است. مقدار ΔG^* که در محاسبه آن از σ به جای $\ln(C/C_o)$ استفاده شده است برای σ های کوچکتر از ۱ در حدود ۵ درصد دقیقتر است. جالب توجه است که مقدار ΔG^* در مقایسه با کمیت‌های ترمودینامیکی شناخته شده دیگر کوچک است (کمتر از 1 kJ mol^{-1}).

مطلبی که اینک باقی مانده است بررسی فرض بیان شده در بالاست که ضرایب فعالیت برای محلولهای اشباع شده و اشباع نشده یکسان است. خواص محلولهای فوق اشباع شده به طور وسیع مورد مطالعه قرار نگرفته است ولی پیتزرا^۱ و مایورگا^۲ وابستگی ضریب فعالیت به

1. Pitzer 2. Mayorga

شود: اگر در طی واکنش $[B]/[A] = K_{eq}$ باشد، تعادل ایجاب می‌کند $d[A]/dt = d[B]/dt$ باشد، بنابراین چگونه ممکن است واکنش پیش برود؟

دو توضیح متعارف در این باره داده شده است:

۱- حالت تعادل دارای دو تعبیر است «به‌طور تحت‌اللفظی» معنی آن $d[A]/dt = k_1[A] - k_{-1}[B] = 0$ می‌باشد که یک نتیجه غیرقابل قبول از نظر سینتیکی است. زیرا فقط در زمان بینهایت $d[A]/dt = 0$ می‌شود. از سوی دیگر، «در عمل» غلظت‌های به کار رفته در قانون سرعت توسط رابطه $[B] = K_{eq}[A]$ تعریف می‌شوند.

۲- فرض حالت تعادل، مورد خاصی از فرض حالت پایاست، با افزودن شرط

$k_1 \ll k_{-1}$ رابطه $(d[C]/dt)_{ss} = k_1 k_2 [A] / (k_{-1} + k_2)$ به صورت $(d[c]/dt)_{eq} = - (d[A]/dt)_{eq} = k_2 K_{eq} [A]$ تقلیل می‌یابد. یعنی $(d[A]/dt)_{eq}$ صفر نیست هر چند در مقایسه با $k_1 [A]$ کوچک است (به واسطه کوچک بودن k_2). اما در واقع تقریب تعادل، یک حالت خاص از فرض حالت پایاست.

توضیح زیر را می‌توان پیشنهاد کرد. فرض کنید B و A کاملاً در حال تعادل نیستند. در عوض داریم $k_1 [A] \approx k_{-1} [B]$ و سرعت‌های $d[B]/dt$ و $d[A]/dt$ اعداد کوچک مخالف صفر هستند. اگر این شبه تعادل برقرار باشد، چنین سرعت‌هایی باید توسط رابطه زیر به یکدیگر مربوط شوند:

$$K_{eq} = \frac{d[B]/dt}{d[A]/dt}$$

از این رو با قراردادن

$$d[B]/dt = r - k_2 [B] \quad \text{و} \quad d[A]/dt = -r$$

نتیجه می‌شود که

$$d[B]/dt \approx -k_2 K_{eq} [B] / (1 + K_{eq})$$

و

$$d[A]/dt \approx -k_2 K_{eq} [A] / (1 + K_{eq})$$

است. انتگرال‌گیری اگر چه ساده است ولی نیاز به یک تذکر دارد. اگر A و B قبل از آنکه مرحله دوم واکنش به میزان قابل ملاحظه‌ای شروع شده باشد، به تعادل برسند، در این صورت «مقدار آغازی» سرعت انتگرال‌گیری شده، $[A]_{eq} = [A]_0 / (1 + K_{eq})$ می‌شود و در نتیجه

$$[A](t) = \frac{[A]_0}{1 + K_{eq}} \exp\left(-\frac{k_2 K_{eq}}{1 + K_{eq}} t\right)$$

این نتیجه‌گیری با معادله حاصل از حل دقیق رابطه بالا که در شرایط فرض تعادل ساده شده است و شامل احتمال غلظت بالای ماده واسطه B می‌باشد توافق کامل دارد. نهایتاً اگر شرط $K_{eq} \ll 1$ (غلظت کم B) را وارد کنیم، رابطه بالا به معادله حالت پایا $[A](t) = [A]_0 \exp(-k_2 K_{eq} t)$ تبدیل می‌یابد.

ترجمه نوید مستوفی

غلظت را برای تعدادی از ترکیبات مطالعه نموده‌اند و معادله نسبتاً پیچیده‌ای برای ضریب فعالیت میانگین در محلول‌های غلیظ به دست آورده‌اند که برای محلول‌های اشباع شده معتبر است. تران^۱ و لنزی^۲ نشان داده‌اند که تابع پیتزر و مایورگا در نقطه اشباع شدگی پیوسته است. و سونل^۳، گارساید^۴ و جانسیک^۵ از این تابع برای تخمین ضرایب فعالیت در محلول‌های فوق اشباع استفاده نموده‌اند. مقادیر ضرایب فعالیت محلول‌هایی که دارای فوق اشباع شدگی در حدود ۱۰ هستند با مقادیر اشباع شده آن تا حدود تنها چند درصد اختلاف دارد.

به‌طور سنتی فوق اشباع شدگی نسبی σ به عنوان شاخص نیروی محرکه در فرایندهای تبلور در محلول به کار برده شده است. با وجود نقص ظاهری این رابطه که در آن فقط از غلظت استفاده شده است، وقتی برای محلول‌هایی که ایده‌آل نیستند به کار رود، همان‌طور که در بالا نشان داده شد، با نیروی محرکه ترمودینامیکی حقیقی بیش از آنچه انتظار می‌رود، مطابقت دارد. غالباً از این رابطه بدون آنکه دلایل روشنی ارائه شود، استفاده می‌شود و این برای دانشجویان کنجکاو رضایت‌بخش نیست.

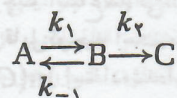
در عین حال که روش به کار گرفته شده در این مقاله، مبنایی برای استفاده از فوق اشباع شدگی نسبی متون قدیمی را فراهم می‌آورد، باید این نکته را یادآور شد که کار جدید در تبلور بر اساس تجزیه و تحلیل دقیق ترمودینامیکی نیروی محرکه به عمل می‌آید، که طبعاً جنبه‌های نامطلوب فوق اشباع شدگی رایج را، بخصوص وابستگی عددی آن را به واحدهای غلظت از میان بر می‌دارد.

ترجمه ماهرخ دادستان

• Education in Chemistry, January 1989

○ یک نکته درباره فرض تعادل در سینتیک شیمیایی

کار برد فرض حالت پایا و فرض تعادل در سینتیک شیمیایی، موضوع مقالات بسیاری بوده است. شرایط برای کاربرد هر یک از این دو فرض و اصول مربوطه کاملاً معلوم‌اند. ولی هنوز نکات مبهمی، حتی در مورد واکنش مرتبه یک متوالی ساده‌ای نظیر:



موجود است.

اگر تقریب تعادل به کار برده شود، قانون سرعت به صورت زیر خواهد بود:

$$(dC/dt)_{eq} = k_2 K_{eq} [A]$$

این نتیجه واضحی است که نیاز به توجه چندانی ندارد، اما دانشجویان اغلب هنگام در نظر گرفتن مقادیر $d[B]/dt$ و $d[A]/dt$ در این فرض، دچار سردرگمی می‌شوند. سؤال ممکن است به این شکل مطرح

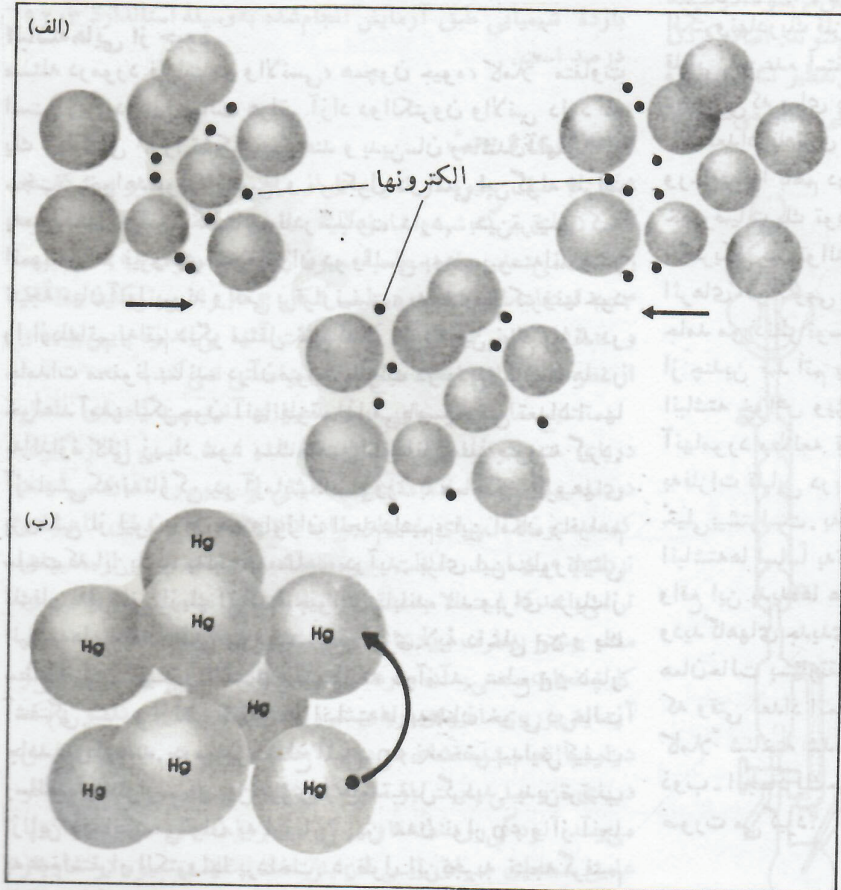
○ ساختن اتم به اتم يك فلز

نامستقر بودن در ازای چند اتم پدید می آید؟، دیگر اینکه این مسئله به اتمهای سازنده فلز بستگی دارد یا نه؟ در واقع می دانیم که يك اتم قلیایی يك الكترون والانس بيش ندارد و آن را آسانتر از اتمی که دو یا سه الكترون والانس دارد رها می کند. در سایه دستاوردهای جدید عملی می توان به این دو سؤال پاسخ داد.

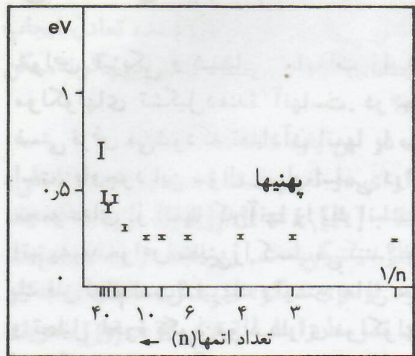
فلزات قلیایی (مانند پتاسیم)، ساده اند؛ زیرا اتم هريك از آنها يك الكترون والانس بيشتر ندارد که می تواند به سهولت آن را رها کند تا آن الكترون در درون فلز در ابر سانش شرکت جوید. مطالعات نظری و تجربی زیادی که در سالهای اخیر صورت گرفته اند آشکار ساخته اند، به محض رسیدن عده اتمهای انباشته بر هم ۵ یا ۶ که تعداد بسیار اندکی است، الكترونهاى والانس آزادى خود را کسب می کنند. الگوی پیشنهادی شامل مجموعه ای از الكترونهاست که تحت تأثیر بارهای مثبت یونها قرار دارند. در حالتی که تعداد الكترونها و از آنجا تعداد اتمها ۲۰،۱۸،۸ و ... باشد، انباشته های حاصل بسیار پایدارترند. این وضع یادآور فیزیک اتمی است که در آنجا اجتماعى از الكترونها را که تحت تأثیر بار هسته اند، در نظر گرفته و سپس از آن خواص اتمها را که به تعداد الكترونها بستگی دارد، نتیجه می گیرند؛ همان طور که از جدول تناوبی عناصر برمی آید. در این دو حالت الگوی پذیرفته به صورت الگوی از لایه های هماهنگ از اعداد جادویی است. این شیوه از مطالعه پایداری انباشته ها، قبلاً برای توضیح الگوی الكترونهاى آزاد در حجمی بسیار کوچک به کار رفته است. با وجود این توضیح جالبتر عدم استقرار الكترونها در انباشته های فلزات قلیایی در سایه نوسان دسته جمعی الكترونها

خواص فیزیکی و شیمیایی جامدات زائیده ماهیت کلی اتمها یا مولکولهای تشکیل دهنده آنهاست. در حالت کلی همیشه به طور ضمنی فرض می شود که تعداد آن اتمها یا مولکولها عملاً نامحدود است. با وجود این سؤال بسیار اساسی در اینجا پیش می آید که آیا مجموعه ای از اتمها که آنها را يك انباشته می نامیم از چه تعداد اتم به بعد خواص معینی را کسب می کنند؟ برای مثال کمترین اندازه يك فلز کدام است؟ فیزیک وابسته به این حالت ساده امکان تجزیه و تحلیل نحوه تکوین مواد دارای مولکولهای درشت را در سطحی کاملاً بنیادی فراهم آورده است. برای روشن شدن این امر موجودات زنده را در نظر بگیرید. علاوه بر آنکه موضوع مورد بحث به لحاظ نظری آشکارا سودمند است، راه کاربردهای صنعتی آن را هم نوید می دهد. برای مثال از انباشته های بسیار ریز فلزات واسطه به طور متب به عنوان کاتالیزور استفاده می شود، که با شناخت بهتری از آنها می توان بهره زیادی از آنها را برگرفت. امروزه شرکت های بزرگ زیادی مشغول توسعه برنامه های پژوهشی در این راستا می باشند.

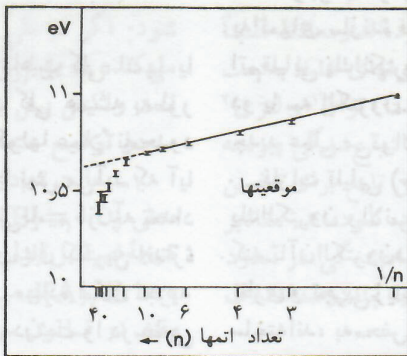
فلزات در اینجا به دلیل دارا بودن خواصی اعجاب انگیز از جمله رسانش، جایگاه ویژه ای دارند. خصصت فلزی در چارچوب الگوی الكترونهاى آزاد قابل توضیح است. در واقع در فلزات، الكترونهاى والانس آنها در سرتاسر فلز آزادانه جا به جا می شوند. دو مسئله اساسی از عدم استقرار الكترونها ظهور می کند؛ یکی اینکه این



شکل ۱. برای ساختن يك فلز چند اتم لازم است؟ امروزه پاسخ دادن به این سؤال ممکن می نماید، اما چگونگی آن به نوع اتم مورد نظر بستگی دارد. يك انباشته از اتمها زمانی کیفیت فلزی دارا می شوند که الكترونها استقلال درونی یابند و خود را نامستقر سازند. در مورد انباشته ای از يك فلز قلیایی (در الف) که از هشت اتم و هشت الكترون تشکیل یافته، ابر الكترونی آزادانه خودش را جا به جا می کند، در مورد انباشته ای از يك فلز دو والانسی همچون جیوه (ب) که اتمها در آن به خوبی حالت انفرادی دارند و الكترونها مستقرند، چنین وضعی پیش نمی آید. وقتی اتمی برانگیخته می شود، این برانگیختگی به آسانی به اتم دیگر منتقل می شود، اما برانگیختگی دسته جمعی پیش نمی آید.



(ب)



(الف)

نمی‌شود، و به دنبال فرایندی که مشخصه یک ساختار از نوع وان‌دروالسی است تنها خود را اندکی جابه‌جا می‌سازد. بدین‌سان برانگیختگی بر روی یکی از اتمهای موجود در انباشته مستقر می‌شود. چه در این شرایط برهم‌کنش بین اتمها باعث یک برانگیختگی دسته‌جمعی الکترونیهای والانس نشده و فقط به جابه‌جا شدن آن از یک اتم به اتم دیگر بسنده می‌گردد. از دوازده اتم به بعد خطوط آشکارا پهن می‌شوند، این پهن شدن گواهی آن است که برهم‌کنشهای بین اتمی یکدیگر را تشدید کرده، ابرهای الکترونی درهم نفوذ می‌نمایند و الکترونها به شیوه‌ای فزاینده هم‌دیگر را نامستقر می‌سازند. در واقع با انباشته‌هایی از جیوه، عدم استقرار الکترونها از موقعی به‌طور مؤثر ظاهر می‌شود که تعداد اتمها به ۸۰ و بیش از آن برسد. این دو مثال گواهی آن است که خاصیت ساده‌ای نظیر عدم استقرار الکترونها در یک فلز به‌طور بنیادی تابع ساختار اتمی است. در فلزات قلبایی این عدم استقرار خیلی زود مشاهده می‌شود، با ۵ یا ۶ اتم؛ در حالی که برای برقراری شرایط مشابهی در یک فلز دو والانسی باید تعداد زیادی از اتمها شرکت جویند. بنا بر این نباید عدم استقرار و رسانش را با هم در آمیخت و چنین تصور کرده‌ده اتم از فلز تمامی خصوصیات یک توده جامد از آن را داراست. برای مثال رسانش الکتریکی نمی‌تواند پدید آید مگر از یک هزار اتم به بعد و در سایه اثرهای کوانتومی پیچیده وابسته به یک اندازه معین. از طرف دیگر جامد مورد نظر توسط نظم بلورینی مشخص می‌شود که آن هم با کمتر از چندین صد اتم به وجود نمی‌آید. در واقع یک اندازه معین از یک انباشته خواص ویژه‌ای را پدید می‌آورد که باید در ارتباط با خود آنها مورد مطالعه قرار گیرد. برای مثال در ارتباط با الگوی مربوط به فلزات قلبایی در برابر یک تعداد اتم معین، میزان پایداری در آنها خیلی بیشتر است. به همین ترتیب می‌توان تصور کرد که واکنش پذیری انباشته‌ها اساساً به تعداد اتمها در هر انباشته بستگی داشته باشد. در واقع این پدیده‌ها هنوز هم مسائل غافلگیرانه با خود همراه دارند و دیدگاههای جدیدی را در ارتباط با مطالعه حالت جدیدی آزماده که همان حالت بسیار تقسیم شده است در پیش رو می‌گذارند. بدین معنی که وقتی تعداد اتمها خیلی اندک باشد، باید بسیاری از اثرهای کاملاً شناخته شده را از نو مورد ارزیابی قرار داد. برای مثال ذوب - انجماد یک جزء مادی متشکل از حدود بیست اتم چگونه صورت می‌گیرد؟

ترجمه حسین آقایی

• La Recherche, Mars 1989

شکل ۲. یک انباشته از جیوه موقعی خاصیت فلزی می‌یابد که حامل کمتر از حدود ۸۰ اتم نباشد. این نتیجه‌ای است که از مطالعه طیف جذبی وابسته به انتقال میان یک سطح لایه داخلی $5d$ و یک سطح والانس $6p$ حاصل می‌شود. در قسمت (الف)، بستگی موقعیت خط طیفی با $1/n$ در حالی که n عدده اتمهای موجود در انباشته را می‌سازند نشان داده شده است؛ در قسمت (ب) پهنی خط طیفی بر حسب $1/n$ ترسیم شده است. تا موقعی که تعداد اتمها از ۱۲ کمتر است، خط طیفی خیلی به خط طیفی اتم تنها نزدیک است. این خط زیاد پهن نشده و جابه‌جایی متناسب با $1/n$ مورد مشاهده نظیر یک برهم‌کنش ضعیف با اتمهای همسایه است؛ در این شرایط الکترونها در اطراف اتمها مستقر می‌مانند. اما وقتی n متجاوز از ۱۲ می‌شود خطوط پهن شده و شدیداً خود را جابه‌جا می‌کنند. با وجود این، عدم استقرار الکترونها به درجه کمال نمی‌رسد مگر آنکه تعداد اتمها به حدود ۸۰ برسد.

بر اثر موج الکترومغناطیسی فوتون میسر می‌شود. این اثر در سال ۱۹۸۷ در برکلی در ایالات متحده در مورد یک انباشته از سدیم خنثی و در اورسه در فرانسه در مورد انباشته‌ای از پتاسیم یونیده مشاهده شده است. با قرار دادن گاز الکترون در زیر تأثیر میدان الکترومغناطیسی فوتون و نیروی جاذبه یونها، توانسته‌اند رزونانسی مربوط به نوسان الکترونها که با پدیده نوسانی حاصل از یک فتر شباهت دارد، مشاهده نمایند.

انباشته‌هایی از جیوه

مسئله در مورد فلزات دو والانسی، همچون جیوه، کاملاً متفاوت است؛ زیرا در این حالت هر اتم آزاد دو الکترون والانس دارد که یک لایه کامل s^2 را تشکیل می‌دهند و بدین‌سان رها شدن آنها به سخت‌تر خواهد بود. از همین رو مولکول دو اتمی این گونه فلزات به مولکول دو اتمی گازهای نادر شباهت دارد. بدین ترتیب که اتمها توسط نیروهای ضعیف وان‌دروالسی به هم پیوسته‌اند و در نتیجه میان آنها پیوند واقعی برقرار نیست، به علاوه الکترونها خود را از یک اتم به اتم دیگر منتقل نمی‌کنند. هر گاه این نوع پیوند در جامدات محفوظ بماند، در آن صورت فلزات در ردیف نارساها در خواهند آمد، لیکن چون آنها فلزند لذا می‌بایست وقتی تعداد اتمها به اندازه کافی زیاد شود یک تبدیل نارسا به فلز صورت گیرد. آزمایشی که به تازگی در آزمایشگاه لوور با هماهنگی گروههای پژوهشی از لیون، اورسه و لوزان انجام دادیم، این امکان را فراهم ساخت که این پدیده به‌دقت به مشاهده در آید. برای این منظور تابشی تک‌فام به‌فورانی از یک انباشته جیوه‌ای تابانده شد و برای هر یک از انباشته‌ها، انتقال اتمی بین یک سطح انرژی لایه داخلی $5d$ و یک سطح انرژی لایه والانس $6p$ به مطالعه درآمد. سطح $5d$ دچار آشفته‌گی نشد و از نظر انرژی در انباشته‌ها به همان خوبی در حالت جامد باریک‌ماند. در مقابل، سطح اتمی $6p$ به محض پیدایش کیفیت رسانش به یک نوار بسیار پهن انرژی در جامد تبدیل گردید. بدین ترتیب از این آزمایش می‌توان به ارزیابی پهن شدن نوار $6p$ و از آنجا به عدم استقرار الکترونها پرداخت. در طول این تجربه نتیجه گرفتیم تا موقعی که تعداد اتمها به دوازده نرسیده است نوار $6p$ پهن

تشکیل جیوه کلردامکان پذیر نیست. عمل تقطیر را در دمای 250°C ادامه می‌دهیم تا نمونه کاملاً تقطیر شود. محصول حاصل از تقطیر را در یک بشر ۴۰۰ میلی لیتری وارد کرده، حجم آن را با افزایش آب مقطر به ۳۰۰ ml می‌رسانیم و پس از به هم زدن آن با همزن مغناطیسی pH آن را معین می‌کنیم. سپس صفحه مسی را که قبلاً برای این منظور آماده شده است در داخل محلول قرار می‌دهیم. زمان تماس با به هم زدن محلول طبق آزمایشهای انجام شده پس از سه تا چهار ساعت خاتمه می‌یابد. سپس صفحه مسی را از محلول بیرون کشیده، پس از شستشو به وسیله آب و استون آن را در داخل یک کیسه کوچک پلاستیکی قرار داده و اطراف کیسه را می‌بندیم. مراحل فوق را در مورد نمونه استاندارد نیز به همین ترتیب عمل می‌کنیم. برای تعیین میزان فعالیت در نمونه و استاندارد، از آشکارساز Ge(Li) که به دستگاه مولتی کانال آنالیزر متصل است استفاده می‌شود. با اندازه گیری سطح زیر پیک که توسط دستگاه برای فعالیت جیوه 203 در نمونه مورد نظر و نمونه استاندارد به دست می‌آید طبق رابطه زیر غلظت جیوه در نمونه محاسبه می‌شود.

$$m_x = m_s \cdot \frac{A_x}{A_s}$$

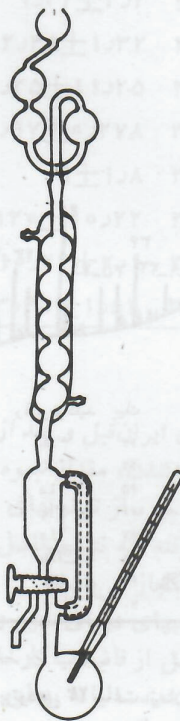
که در این رابطه m_x غلظت جیوه در نمونه، m_s غلظت جیوه در استاندارد، A_x فعالیت جیوه در نمونه و A_s فعالیت استاندارد را نشان می‌دهد. توان جداسازی دستگاه مولتی کانال آنالیزر 2798 keV برای 133 MeV انرژی فتوپیک کبالت 60 می‌باشد. بازده شیمیایی طبق آزمایش انجام شده به وسیله استاندارد 92.3 درصد است.

نتیجه گیری و بحث

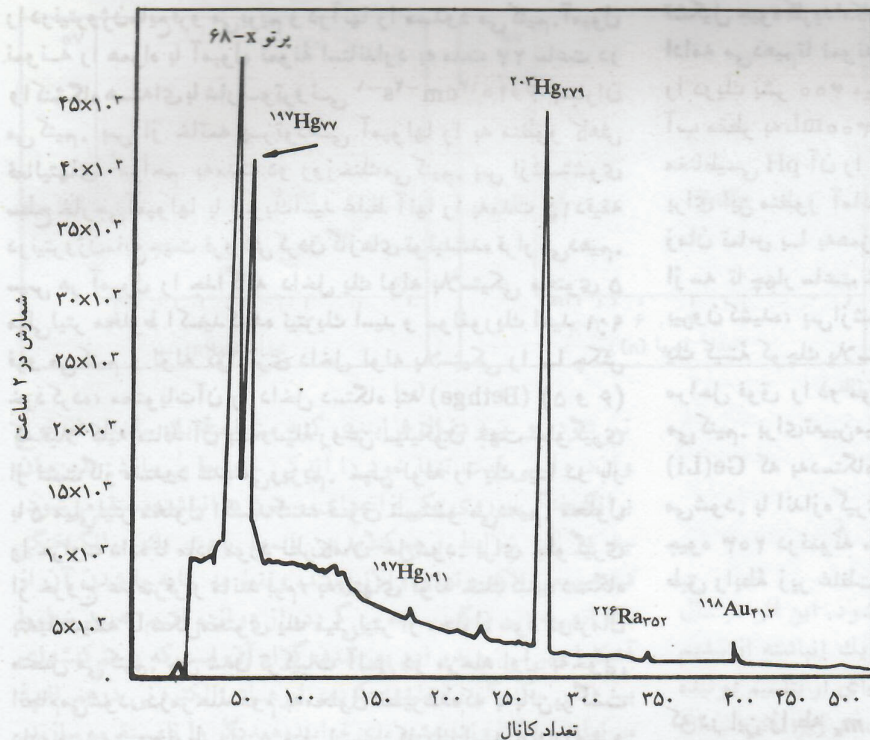
شکل ۳ طیف جیوه در نمونه‌ای از ماهی خزر و شکل ۴ طیف گامای برگ شبدر شامل کایه عناصر کم مقدار از جمله جیوه را نشان می‌دهد. برای محاسبه جیوه از توپیک جیوه-۱۹۷ و جیوه-۲۰۳ استفاده شده است. در طیف شکل ۳ دو رادیو نوکلید ^{226}Ra و ^{198}Au ظاهر می‌شوند، که غلظت آنها بی اندازه پایین بوده و از نظر همپوشانی ایجاد هیچ گونه مزاحمتی نمی‌کند.

نتایج حاصل از خاویار و ماهیهای سفید صید گاههای ساحل دریای خزر در جدول ۱ نشان داده شده است. این اندازه گیری در ماهیهای نر و ماده مقادیر متفاوتی از جیوه را نشان می‌دهد که حدمتوسط آن برای ماهیهای ماده 5 ppb و برای ماهیهای نر 5.9 ppb است. غلظت جیوه در ماهیهای ماده بیشتر از ماهیهای نر می‌باشد که احتمالاً به علت شرایط زندگی آنهاست. چه ماهیهای ماده بیشتر به طرف رودخانه آبهای شیرین شناسی کنند، که پسمانهای کارخانجات صنعتی به آن وارد می‌شود. مقایسه نتایج به دست آمده از آزمایش بر روی ماهیهای دریای خزر با تحقیقات مشابهی (۷ و ۸) که در اروپا انجام شده نشان می‌دهد که غلظت جیوه در ماهیهای ساحل دریای خزر خیلی پایینتر از سایر کشورهای اروپایی می‌باشد. به نظر می‌رسد آلودگی رودخانه‌ها و تمرکز بیشتر واحدهای صنعتی در اروپا عامل عمده‌ای برای این افزایش است. غلظت جیوه در خاویار ایران نشان می‌دهد که این غلظت خیلی پایینتر از غلظتی است که

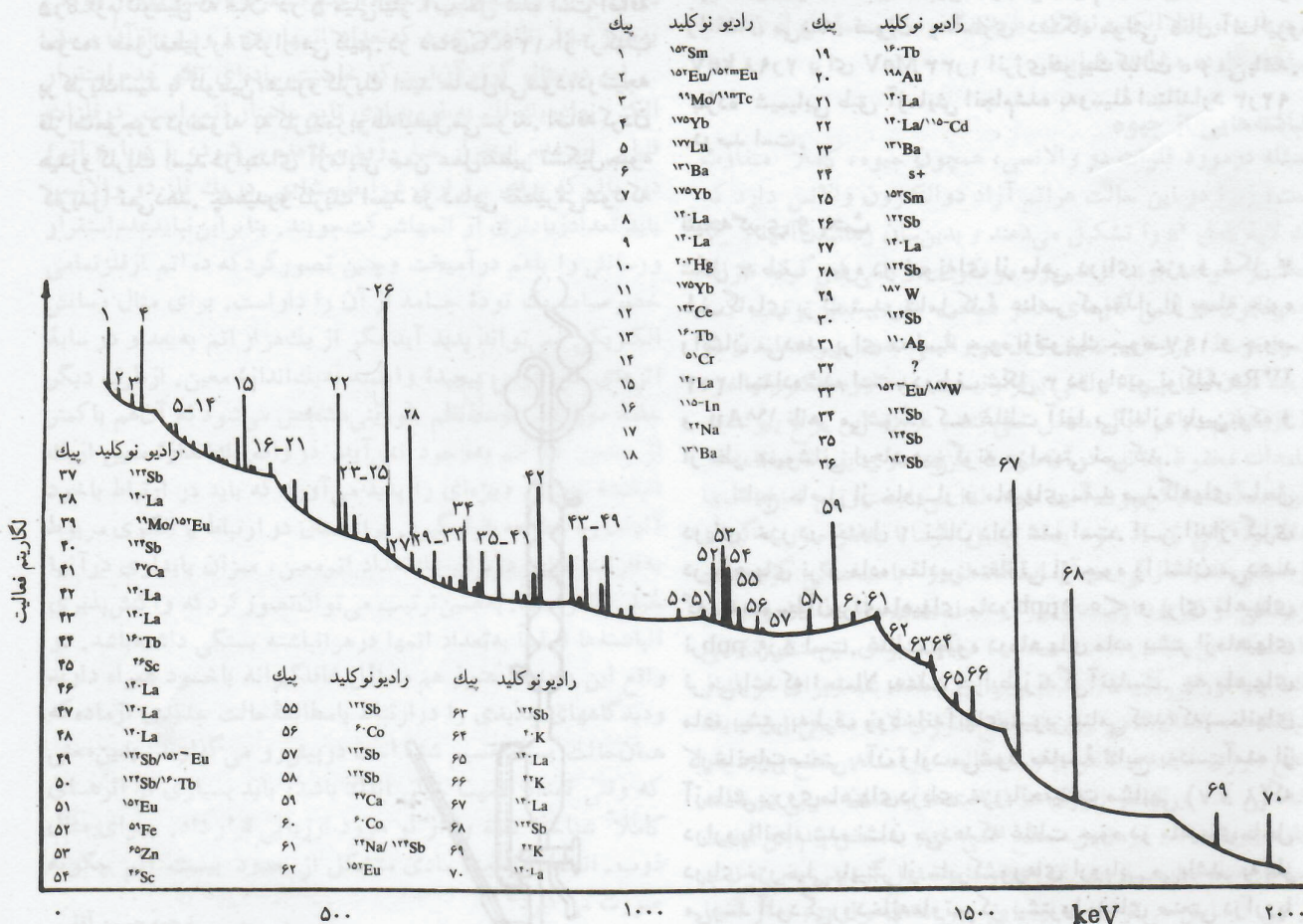
را در نیتروژن مایع فرو می‌بریم و در آنها را مسدود می‌کنیم. آمپول نمونه را همراه با آمپول نمونه استاندارد به مدت ۲۴ ساعت در واکنشگاه هسته‌ای با شار نوترونی $10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ بمباران می‌کنیم. پس از خاتمه پرتودهی آمپولها را به منظور کاهش فعالیتهای مزاحم به مدت دو روز خنک می‌کنیم. پس از شستشوی سطح خارجی آمپولها با نیتریک اسید غلیظ آنها را به مدت ۱۵ دقیقه در نیتروژن مایع جهت فروکش کردن گازهای تولید شده قرار می‌دهیم. سپس هر آمپول را جداگانه داخل یک لوله پلاستیکی محتوی ۵ میلی لیتر مخلوط اکسیدکننده نیتریک اسید و سولفوریک اسید $1:9$ فرو می‌کنیم و لوله کوارتزی داخل لوله پلاستیکی را با چکش خرد کرده، محتویات آن را داخل دستگاه بت (Bethge) (۵ و ۶) که قبلاً کلیه منافذ آن به وسیله روغن سیلیکون جهت جلوگیری از نشت گاز مسدود شده می‌ریزیم. سپس لوله را یک یا دو بار با ۵ میلی لیتر محلول اکسیدکننده فوق شستشو می‌دهیم. محلول را حرارت داده تا ماده مورد نظر کاملاً حل شود. برای جلوگیری از خروج عناصر فرار مانند برم، به انتهای لوله خنک کننده دستگاه بت یک شیشه L شکل محتوی یک میلی لیتر از محلول سود دو نرمال متصل می‌کنیم. حل شدن ترکیبات آلی در مرحله اول به خوبی انجام می‌شود. در مرحله دوم به محلول تقطیر شده که به بالن برگشت داده می‌شود مخلوطی از ۵ میلی لیتر پرکلریک اسید ۷۰ درصد و ۵ ره گوم گلو سین که قبلاً در ۵ میلی لیتر آب حل شده است اضافه نموده، عمل تقطیر را تکرار می‌کنیم. در دمای 120°C از ترکیب پرکلریک اسید با گلو سین، هیدروکلریک اسید حاصل می‌شود، در نتیجه فلزات موجود در نمونه به کلریدمر بوطه تبدیل می‌شوند. اضافه کردن هیدروکلریک اسید در ابتدای آزمایش ضمن عمل تقطیر تشکیل جیوه کلرید را نمی‌دهد. چه هیدروکلریک اسید در دمایی تقطیر می‌شود که



شکل ۲. دستگاه بت



شکل ۳. طیف جیوه در نمونه‌های ماهی دریای خزر (سال ۱۳۶۱). بعد از تقطیر و جداسازی برم، شار نوترونی $6 \times 10^{-13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ، زمان پرتودهی ۲۴ ساعت، زمان خنک شدن ۴۸ ساعت، زمان شمارش ۱۰۰۰ ثانیه



شکل ۴. طیف گاما از برگ شبدر بعد از تقطیر و جداسازی برم، شار نوترونی $9 \times 10^{-13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ، زمان پرتودهی ۲۴ ساعت، زمان خنک شدن ۲۱ ساعت، زمان شمارش ۸۷۵ دقیقه (۹)

غلظت $\mu\text{g}/\text{kg}$	تعداد نمونه	نوع ماهی و صیدگاه
89 ± 5	۳	ماهی سفید نر از صیدگاه انزلی
29 ± 4	۳	ماهی سفید نر از صیدگاه غازیان
195 ± 3	۳	ماهی ماده از صیدگاه انزلی
216 ± 2	۳	ماهی ماده از صیدگاه غازیان
34 ± 1	۳	خاویار صیدگاه گلشن
44 ± 3	۳	خاویار صیدگاه گلشن
15 ± 4	۳	خاویار صیدگاه پلرود
13 ± 5	۳	خاویار صیدگاه پابلسر
28 ± 7	۳	خاویار صیدگاه لیسار

سازمان جهانی بهداشت برای جیوه در نظر گرفته است. غلظت جیوه در سایر مواد زیست‌شناختی با عملیات مشابهی جداسازی و اندازه‌گیری شده است. در جدول ۲ سرم خون افراد مبتلا به سرطان بررسی شده که پایینتر از حد مجاز بوده است.

جدول ۲. غلظت جیوه در مواد زیست‌شناختی از سرم خون افراد مبتلا به سرطان

شماره	ماده زیست‌شناختی	تعداد نمونه	غلظت $\mu\text{g}/\text{kg}$
۱	سرم خون از افراد مبتلا به سرطان	۳	932 ± 22
۲	سرم خون از افراد مبتلا به سرطان	۳	248 ± 132
۳	سرم خون از افراد مبتلا به سرطان	۳	14125 ± 1125
۴	سرم خون از افراد مبتلا به سرطان	۳	2097 ± 278
۵	سرم خون از افراد مبتلا به سرطان	۳	9 ± 18
۶	سرم خون از افراد مبتلا به سرطان	۳	120 ± 1022
۷	سرم خون از افراد مبتلا به سرطان	۳	1042 ± 21
۸	سرم خون از افراد مبتلا به سرطان	۳	345 ± 152

همچنین غلظت جیوه در برنج شمال ایران قبل و بعد از پخته شدن مقایسه شده است که در نتیجه پخته شدن، مقدار جیوه کاهش یافته است. در جدول ۳ مقدار غلظت جیوه از توتونهای مناطق مختلف شمال ایران مورد بررسی قرار گرفته که نتایج حاصل نشان می‌دهد غلظت جیوه خیلی پایینتر از حد مجاز می‌باشد.

اندازه‌گیری جیوه باید بر روی ماهیهای دریای خزر و خلیج فارس جهت تعیین میزان آلودگی حاصل از فاضلاب کارخانه‌های صنعتی که از ترکیبات جیوه استفاده می‌کنند، سالیانه به‌طور مرتب انجام شود. برای جلوگیری از میزان آلودگی نسبت به جیوه باید

غلظت $\mu\text{g}/\text{kg}$	نوع	محل رشد
153 ± 5	ویرجینیا	گیلان
145 ± 5	ویرجینیا*	گیلان
529 ± 9	تیکولاک	مازندران
83 ± 1	طرابوزان	مازندران
148 ± 2	پاسما	مازندران
160 ± 3	طرابوزان	گرگان
102 ± 1	پاسما	گرگان
199 ± 5	تیکولاک*	خوی
201 ± 9	پاسما	خوی
155 ± 5	پاسما*	خوی
158 ± 5	پاسما	ارومیه
115 ± 4	پاسما	ارومیه

* کلیه نمونه‌ها به وسیله متیل برمید CH_3Br سمپاشی شده، به استثنای نمونه‌هایی که با علامت ستاره مشخص شده است.

حتی المقدور از سمهای حشره کش که برای کشاورزی استفاده می‌شود و محتوی متیل جیوه می‌باشد، شدیداً اجتناب شود. شرایطی که تحت آن در سیستمهای زیست‌شناختی تشکیل متیل جیوه از ترکیبات معدنی جیوه امکان پذیر می‌باشد، باید به‌طور دقیق از نظر تجزیه‌ای مورد بررسی قرار گیرد. پاکیزه نگهداشتن محیط زیست نقش مهمی را از نظر سلامتی جان انسان و کلیه موجودات زنده بازی می‌کند.

مراجع

1. Dr. Werner Schulze, Neutronenaktivierung Als Analytische Hilfsmittel 1962 Ferdinand verlag Stuttgart.
2. Schwartz, K. Milne, D.B. *Science*. 174 (1971)
3. Chemie in Unserer Zeit Quecksilber ein Problemelement fur den Mensch Gunthe Tolg und Irmagrad Lorenz S: 150-156.
4. Quecksilber in Lebensmitteln, Von. J.F. Diehl, R. Schelenz, JG. 12/1971 Heft 11 S. 241-249.
5. Syostrand B: *Anal Chem*. 36, 816 (1964).
6. Bethge P.O: *Anal-Chim Acta*. 10, 317 (1954).
7. H. Ruf. H. Rede, *Anal Chem*. 263, 11-120 (1973).
8. Schelenz R., Bayat, I, and Fischer E. Report BFE-1976-3.
9. Wurdig, G. Deutsche Wein. Ztg 27, 830-832 (1968).

