

تطوير محطة الكتروكيميائية أوتوماتيكية لقياس الأوزون و مؤكسدات الهواء الأخرى بالنمط المتقطع والمستمر

جبار ماضي راشد

كاظم عجيل عبيد

موفق محمد جلود

جامعة ذي قار - كلية العلوم - قسم الفيزياء

الخلاصة

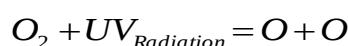
طورت منظومة الكترونية كيميائية أوتوماتيكية لقياس الأوزون ومؤكسدات الهواء الأخرى على أساس البريق الكيميائي المتولد من التفاعل السطحي لغاز الأوزون مع محلول قاعدي لـ ٥-امينو منتالين هدرأ زيد صنعت معظم مكونات المنظومة واختبرت بمصدر عياري لغاز الأوزون هو عبارة عن جهاز OL80/DLS حيث ثبتت حساسية المنظومة لكشف الأوزون ووجدت بأنها بحدود النانو غرام.

الكلمات المفتاحية: الرادون ، غاز الرادون المشع ، كشف الرادون ، كواشف الرادون ، منظومة كشف الرادون .

المقدمة :

إلى قصر المواد ولاسيما أوراق الأشجار والى سرطان الرئة والجلد [٣].

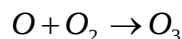
عادة تتم عملية امتصاص الأشعة فوق البنفسجية العالية الطاقة والمنبعثة من الشمس في الغلاف الجوي عبر سلسلة من التفاعلات الكيموضوئية المشتتة على الأوكسجين الجزيئي والأوزون في الخطوة الأولى نحو امتصاص الأشعة فوق البنفسجية القادمة إلى الأرض حيث تتفاعل هذه الإشعاعات مع جزيئه الأوكسجين وتجزئها إلى ذرتين :



أي انه يتم امتصاص الإشعاع ويحول إلى طاقة كيميائية. الأوكسجين الناتج من التفاعل يعتبر فعال

بالرغم من ضئالت غاز الأوزون بالجو ألا انه يلعب دور مهم في امتصاص الأشعة فوق البنفسجية والأشعة السينية القادمة من الشمس ولاسيما الموجات من (290nm) إلى (320nm) مسببة ثبوت حرارة الستروفسفير وارتفاع درجة حرارة الطبقة الوسطى [١]، لقد اكتشف حديثاً أن زيادة نسبة مركبات الكلوروفلورو ميثان C.F.M تؤدي إلى إزالة غاز الأوزون من الطبقة (50 Km - 15) ونسبة (25% - 10%) مما يسبب زيادة الأشعة فوق البنفسجية على سطح الأرض معرضه الكائنات الحية والمواد إلى مخاطر جسيمة [٢]، كذلك فان زيادة نسبة غاز الأوزون قرب سطح الأرض تؤدي

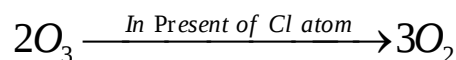
جدا ويتحد بسرعة مع جزيئه أوكسجين أخرى مكونا الأوزون.



هذا النظام الإلهي الفريد لامتصاص الأشعة الضارة للحياة الحية على الأرض يتم بتكوين وتكسير الأوزون. لذلك فان أي كميات من غاز CF_2Cl_2 و $CFCl_3$ تتحرك باتجاه طبقة الأوزون في طبقات الجو العليا حيث تتفكك



و تتفاعل ذرة الكلور الحرة مع الأوزون منتجة الأوكسجين



والنتيجة هي إزالة الأوزون أي بمعنى السماح بمرور الأشعة فوق البنفسجية إلى الأرض [4].

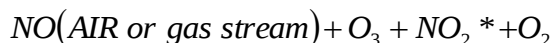
القياسات المستمرة لمستويات المؤكسدات وخاصة الأوزون على سطح الأرض ضرورية ومهمة في دراسة ملوثات البيئة وخاصة في مجال الفيزياء الصحية والدراسات الزراعية.

التقنيات المستخدمة عادة في حساب المستويات الواطنة للأوزون هي امتصاص الأشعة فوق

البنفسجية والتألق الكيميائي لمواد مناسبة عند تعرضها للأوزون.

التقنية الضوئية تتم بامتصاص جزء الأشعة فوق البنفسجية من الطيف الضوئي بواسطة الأوزون (هذه الطريقة هي الطريقة القياسية في حساب الأوزون الكلي في الهواء) [4].

أما تقنية التألق الكيميائي، فان التألق الكيميائي هو احد أنواع التألق أذ يكون للجزيئة انشطار ناتج من تفاعل كيميائي. وبعبارة أخرى يتكون ناتج التفاعل في الحالة الالكترونية المثارة ، ومثال ذلك التقدير القياسي لأكسيد النترجين NO باستعمال تفاعل لتكوين جزيئات NO_2 المثارة.



يعقبه قياس الضوء المنبعث عندما ترجع الجزيئة المثارة إلى الحالة المستقرة [٨-٤].



ولان الجزيئة المثارة الباعثة للضوء المقاس تنتج من تفاعل كيميائي لذا فان هذه الظاهرة تدعى بالتألق الكيميائي، [٥].

جدول رقم (١) يبين أهم خواص غاز الأوزون (5).

رقم	الخاصية	القيمة
1	كثافة الغاز عند درجة صفر مئوي وتحت ضغط جوي واحد	2.154 g/L
2	كثافة السائل عند درجة حرارة $-111.9^\circ C$	1.354 g/ml
3	كثافة السائل عند درجة حرارة $-183.0^\circ C$	1.574 g/ml
4	نقطة الغليان تحت الضغط الجوي الاعتيادي	$-111.9^\circ C$
5	درجة الغليان	$-192.5^\circ C$
6	مدى الطول الموجي لأعظم امتصاص في الطيف المرئي	560-620 nm
7	الطيف	240-280 nm

الجانب النظري:

في الأنموذج . وللبرهنة على احتمال ميكانيكية تفاعل
واحدة للضوء الخارج (i) فان:

$$(a) i = K_a (O_3)^{1/2} (O_2)^{1/2}$$

عند ضغط منخفض كلي

$$(b) i = K_c (O_3)^{1/2}$$

غير معتمد على غاز الأوكسجين

لهذه الميكانيكية من التفاعل هناك خمسة
احتمالات [2]، اثنان منها يتضمنان تفاعل
الأوكسجين والأوزون مع سطح المادة لتشكيل تفاعل
سطحي **S** 2 و **S** 3 واثنان يتضمنان انحلال هذين
التفاعلين بدون بعث ضوء ، وواحد يتضمن بعث
الضوء بواسطة انحلال احد هذه التفاعلات .

شدة الضوء الناتج عن تفاعل الأوزون مع المادة
القابلة للتألق يمكن التعبير عنها بالمعادلة
التالية [5-8]:

$$I = I_{\infty} PC^{1/2}$$

حيث I_{∞} يمثل حساسية الأنموذج و P الضغط
الكلي، أما C فيمثل تركيز الأوزون O_3 (ppm)
فإذا كان الرمز O_3 يمثل عدد كثافة الأوزون بالجزيئة
لكل سم³ و O_2 يمثل عدد كثافة الأوكسجين فان:

$$P = K_x (O_2)$$

$$C = K_y (O_3)/(O_2)$$

حيث K_x و K_y ثابتي التفاعل .

أن كمية الضوء الخارج من التفاعل لا يعتمد على
ضغط الهواء الكلي ويعتمد فقط على تركيز الأوزون



وبإعطاء التفاعلين S_2 و S_3 حالة الاستقرار نحصل على :

$$\frac{dS_2}{dt} = K_2 (S_3)(O_2) - K_3 (S_2) - K_4 (S_3)^2 = 0 \dots\dots\dots (6)$$

$$\frac{dS_3}{dt} = K_1 (S)(O_3) - K_2 (S_3)(O_2) - K_5 (S_3) = 0 \dots\dots\dots (7)$$

وبحل المعادلة (7) ل **S** 3 نحصل على :

$$S_3 = K_1 (S)(O_3) / \{K_2 (O_2) + K_5\} \dots\dots\dots (8)$$

وبحل المعادلة (6) ل **S** 2 نحصل على :

$$S_2 = K_3 / 2K_4 \{1 + (4K_2 K_4 (S_3) (O_2)^{1/2} / K_3^2) - 1\} \dots (9)$$

ولإنتاج الفوتون بالتفاعل (٣)

$$i = d(h\nu)/dt = K_3 (S_2) \dots (10)$$

وبتعويض المعادلة (٨) في المعادلة (٩)

$$i = K_3^2 / 2K_4 \left[\left\{ 1 + 4K_1 K_2 K_4 (S) / K_3^2 K_5 \cdot (O_2) (O_3) / [(K_2 / K_5) (O_2) + 1] \right\}^{1/2} - 1 \right] \dots (11)$$

$$= K_a (O_3)^{1/2} (O_2)^{1/2} / [1 + K_b (O_2)]^{1/2} \dots (12)$$

$$K_a = K_1 K_2 K_3^2 / K_4 K_5, \quad K_b = K_2 / K_5$$

ولتركيز ضئيل لغاز O_2 فان $K_b (O_2) \ll 1$

وعليه فان:

$$i = K_b (O_3)^{1/2} (O_2)^{1/2} \dots (13)$$

أما عندما يكون الأوكسجين عالي فان:

$$K_b (O_2) \gg 1$$

وعليه فان:

$$i = K_c (O_3)^{1/2} \dots (14)$$

$$K_c = K_a / K_b^{1/2}$$

الجانب العملي:١ - مكونات المنظومة :

تتكون المنظومة مما يلي :-

(١) منظومة ضخ الهواء أو الأنموذج :

يعمل هذا الجزء من منظومة الأوزون على ضخ الهواء أو الأنموذج فيما إذا كان المطلوب قياس تلوث أو تواجد الأوزون في هواء منطقة مجاورة أو حقن أنموذج من الأوزون مرفقة بمرشحات لدقائق الغبار والرطوبة ومن ثم عداد لقياس الضغط ومقياس لمعدل

تعمل المنظومة على أساس توليد فوتونات في بدايات المنطقة المرئية من الطيف (الضوء الأزرق) من خلال تفاعل الأكسدة لجزيئة الأوزون مع المادة الكيميائية المستقبلة وفي وسط قاعدي من دون أي تأثير لجزيئة الأوكسجين المصاحبة للأوزون على التفاعل. وبذلك يمكن قياس الأوزون (O_3) بوجود الأوكسجين (O_2) بشكل دائم وبأي ظرف قياس .

والأخير مرفق بصمام ثلاثي للتحسس بالفوتونات المتولدة من خلية التفاعل عبر المرشح اللوني بالإضافة إلى ما يلي:

١- مجهز قدرة Power Supply :

مجهز القدرة المستخدم بحدود $(950 \pm 50V)$ وقد صمم وصنع في المختبر ويعتبر ضروريا لتجهيز فرق الجهد اللازم بين المهبط الفوتوني Photocathode والمصدر Anode بالإضافة إلى تجهيز مضخم الإشارة الخارجة من المضاعف الضوئي بفولتيات تشغيل معينة الشكل (١).

٢ - مضخم الإشارة Amplifier و أجهزة القراءة

استخدم في المنظومة مضخم إشارة صمم و صنع في المختبر مع مجموعة من المرشحات الالكترونية لتضخيم التيار الناتج عن أنبوبة مضاعفة الفوتونات وفق مواصفات دقيقة ليلائم هكذا قياسات ،أما أجهزة القراءة فهي شاشة رقمية عالية الدقة و بواقع ٦ مراتب بعد الفارزة و عززت براسم بمحورين حساس جدا للفولتيات الضئيلة المتحولة من تيار المضاعف الضوئي الشكل (١).

النتائج و المناقشة:

بعد تجميع مكونات المنظومة اختبرت جميع أجزائها كلا على حده و بعد التأكد من دقة عملها وفق المواصفات الموضوعة مسبقا لتلائم في عملها تتابع عمل المنظومة ككل. عيرت المنظومة لتثبيت عدة متغيرات منها تعيير مقدار تدفق السائل الفعال لخلية التفاعل بوحدات (ml/min.) و بما يقابلها من مقدار للتيار (nA) المتولد من تفاعل تركيز محدد من غاز الأوزون وقدره 0.5 ppm والذي تم الحصول عليه من جهاز عياري مولد للأوزون نوع OL80/DLS حيث حدد أفضل معدل تدفق يعطي

الجريان (Flow meter) بالسنتمتر المكعب بالدقيقة، الطريق ، حيث بالإمكان إرسال الهواء عن طريق منفذ (Vent) كما موضح بالشكل (١) إلى القياس بالطريقة التقليدية عن طريق تكوين محلول ايوديد البوتاسيوم (KI) حيث يقوم الأوزون بأكسدة ايون اليود إلى اليود الحر (I_2) ويمكن تشيع هذا اليود المتحرر بنايوكبريتات الصوديوم (S_2O_3) أو إرسال الغاز إلى خلية التفاعل .

(٢) خلية التفاعل:

وهي خلية زجاجية ذات شفافية عالية اسطوانية الشكل مغلقة بثلاث منافذ وكما نلاحظها بالشكل (٢) الذي يظهر لنا شكل الخلية ضمن مجمع محكم الغلق . لصق في قاعدتها العليا مرشح لوني يسمح بمرور الحزمة الضوئية بحدود $(\lambda = 425nm)$ والمرتبطة بدورة بأنبوبة مضاعفة فوتونات (PMT). أما منافذها الثلاثة فان المنفذ الأول هو منفذ للغاز القادم والمنفذ الثاني يمثل أنبوب يحدد مستوى وسط السائل داخل الخلية ، والمنفذ الثالث لضخ المادة الكيميائية (الجزئية المستقبلية) والتي عند أكسدتها تحرر فوتونات في المنطقة المرئية . ويبين المخطط الموجود في الشكل (٣) ميكانيكية التفاعل المتوقعة داخل الخلية .

(٣) منظومة ضخ السائل الكيميائي الدوارة :

كما مبينة في الشكل (١) يتم ضخ المادة الكيميائية من قنينة خزن صغيرة الحجم (100 cm^3) بشكل دوار حيث من الممكن استخدام هذا المحلول لأعداد كبيرة من النماذج .

(٤) المنظومة الالكترونية وأجهزة القراءة :

تتكون المنظومة الالكترونية من أنبوبة مضاعفة فوتونات (PMT) نوع (R212D) من صنع شركة (HAMAMATSU , Japan) للمنطقة المرئية

تقدير للأوزون و مؤكسدات الأخرى . إن هذه المنظومة تعتبر أول منظومة تعتمد على مبدأ البريق الكيميائي الناتج عن تفاعل (غاز - سائل) معدة لقياس الأوزون و مؤكسدات الهواء الأخرى في مختبراتنا . و كعمل مستقبلي يجري تطوير المنظومة نفسها لتعمل بشكل الي على الحاسوب مع تقليل مكوناتها أو تصغير حجم المكونات لتصبح في جهاز واحد يعمل بالحاسوب .

المصادر

- 1-E.H Steinberger, (1967), J. of Geophysical Research; Vol.N.17.
- 2- J. Kroh, (1970), "Chemiluminescence in Liquid phase", report , T65-38.
- 3- Seiden .Lp .Sscheurer. D. Chleck" Effect of Atmospheric Parameters on the Chemiluminescence of Ozone System " , 1982,Final Report Contract AF 19(628) .
- 4-J.S.Randhawa,(1993),"Ozone Measurements with Recket Borne Ozonesondes".J.Geophys.Res.7٠1,4057-4059.
- 5-Arthur Fontijn Albrto, May 1970, J. Analytical Chemistry, Vol. 42,No.6 .
- 6-International Standard CEI IEC60270, 2000, "High Voltage test techniques Partial discharge measurements,".
- 7-Tanimoto, H. Mukai, S. Hashimoto, and J. E. Norris,"Intercomparison of ultraviolet photometry and gas-phase titration techniques for ozone reference standards at ambient levels, 2006," *Journal of Geophysical*

تيار مستقر من خلية التفاعل و كان (35 ml/min.)وكما نلاحظ في الشكل (٤) . تم معايرة المنظومة لعامل آخر هو ضغط خلية التفاعل كدالة للتيار المتولد من الخلية عند تركيز للأوزون مقداره 0.5 ppm ومعدل تدفق مقداره 35 ml/min. فكان أعلى تيار تم الحصول عليه عند ضغط مقداره 50 torr وكما نلاحظ في الشكل (٥) و بتثبيت المتغيرات التي تم الحصول عليها استخدم مولد الأوزون المعياري لإعطاء تراكيز مختلفة لخلية تفاعل المنظومة لمعرفة العلاقة بين هذه التركيز و التيار المتولد في خلية التفاعل فكان الشكل (٦) نلاحظ فيه إن التيار يزداد مع زيادة التركيز . و أخيرا تم تعيير وحدة القراءة في المنظومة و هي الشاشة الرقمية المربوطة عبر دائرة مكبر لإشارة بأنبوبية المضاعف الضوئي المستقبل للومضات الضوئية المتكونة نتيجة تفاعل غاز الأوزون مع مادة التفاعل . و لتعزيز الدقة في القراءة ربطت المنظومة أيضا بمسجلة خطوط بيانية تعمل بالتزامن مع الشاشة الرقمية . الشكل (٧) يوضح عدد العدادات التي تم تسجيلها عند كل تركيز لكل ثانية . و بذلك يكون هذا الشكل هو منحنى المعايرة للمنظومة و نستطيع إن نحدد أي تركيز مجهول من غاز الأوزون يدخل المنظومة و بحد كشف بحدود النانو جرام .

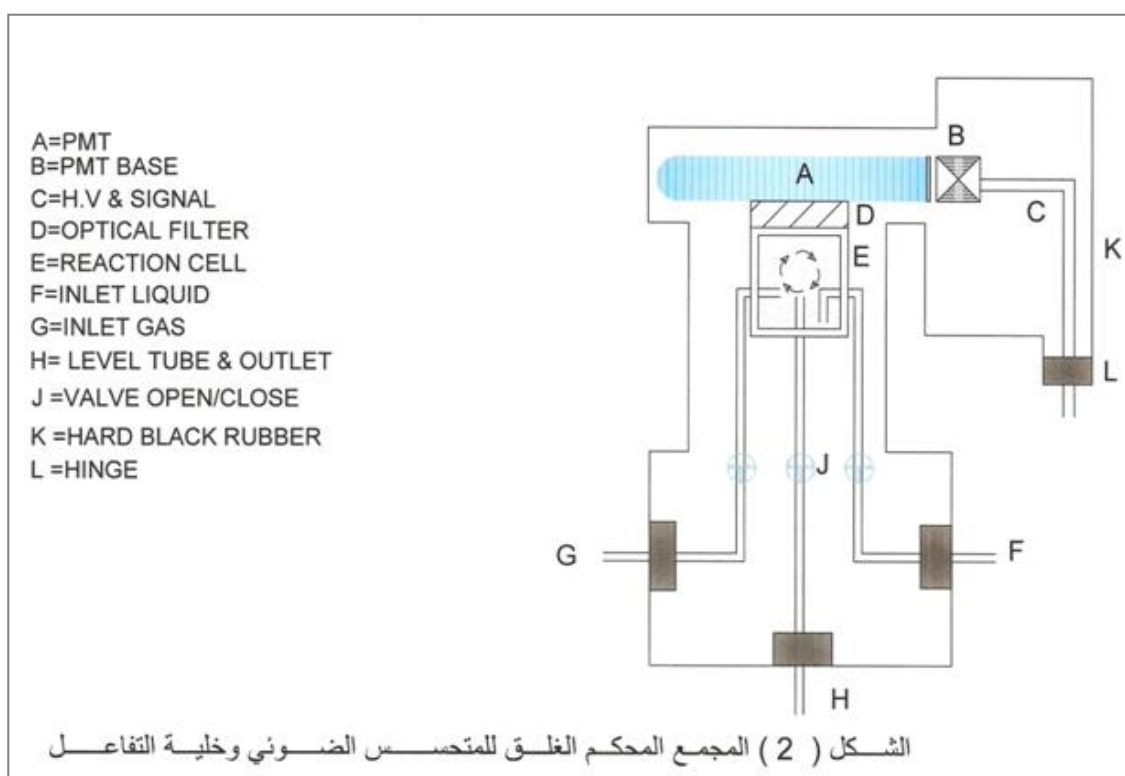
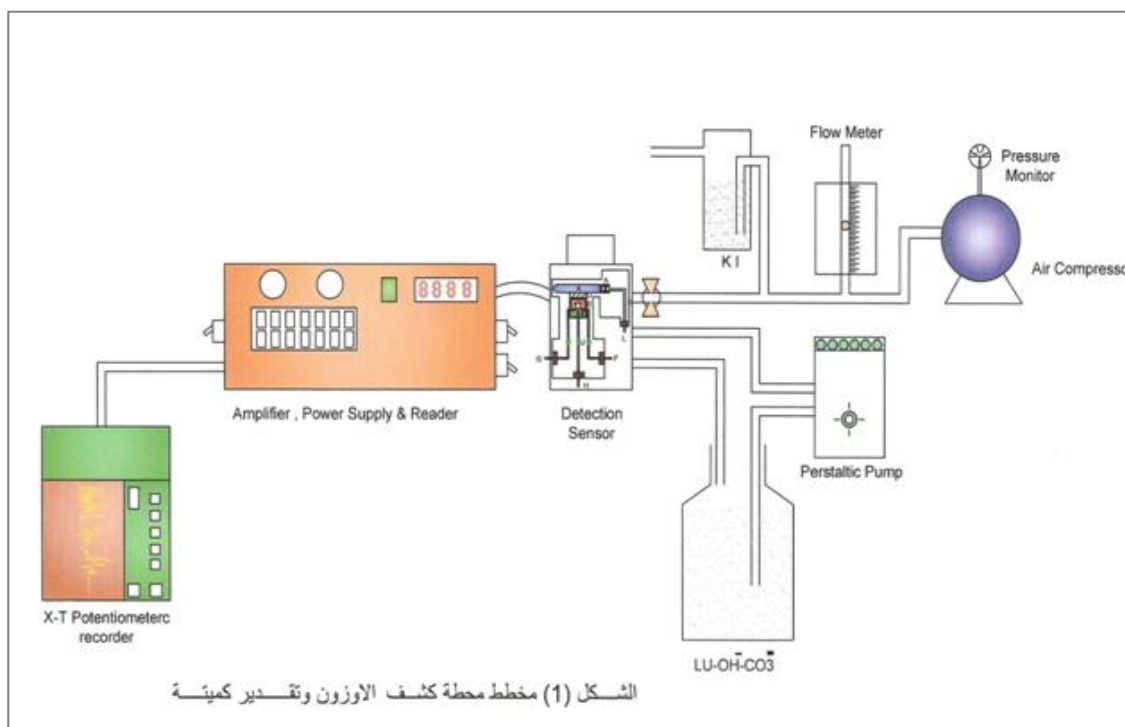
الاستنتاجات :

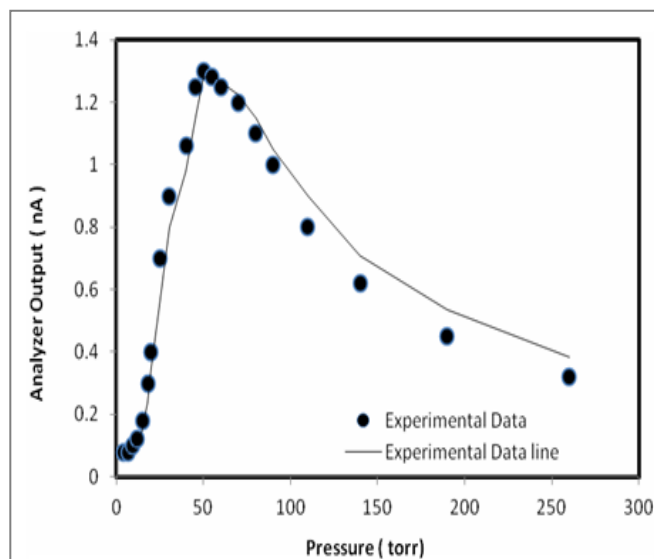
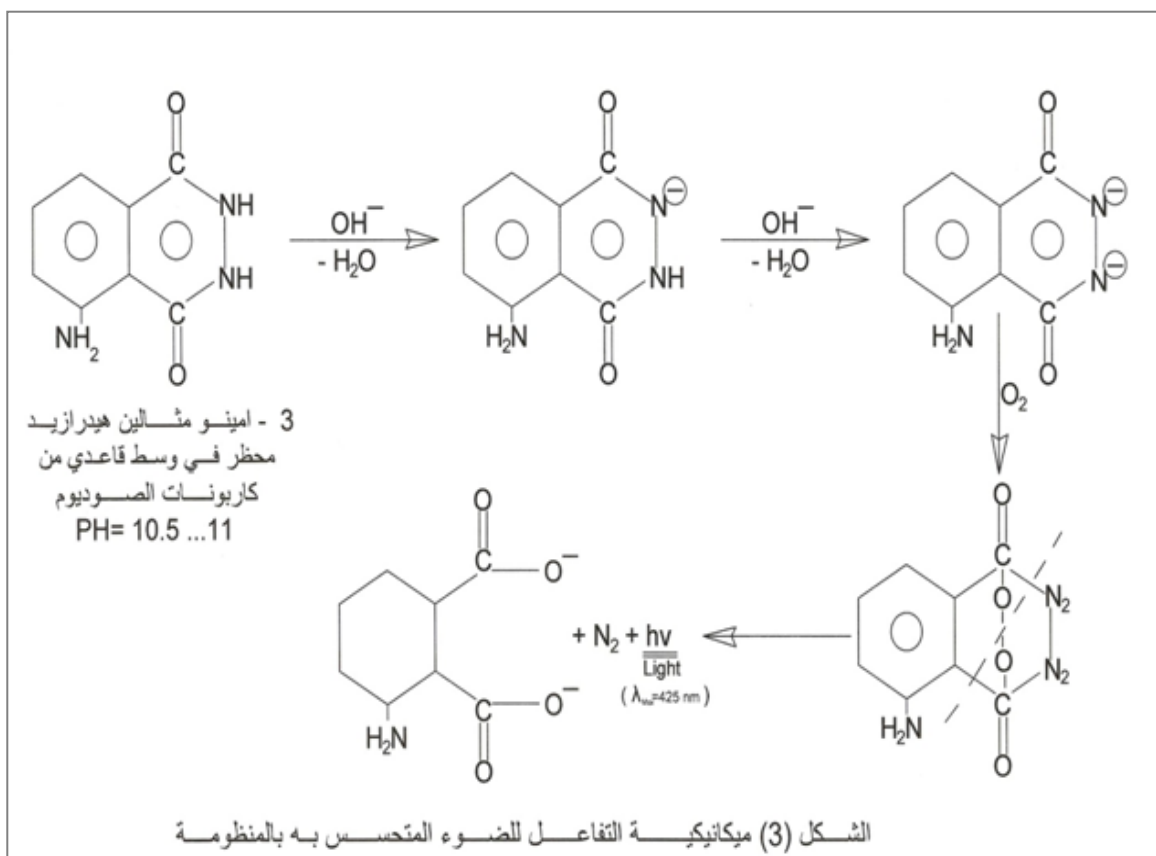
لقد كانت نتائج المعايرة و الاختبار للمنظومة هو قدرتها على قياس تراكيز تصل الي أجزاء المليون PPM ، كما أظهرت المنظومة خطية في استجابتها وبميز للتركيز اقل من 0.01 PPM . كما أظهرت النتائج إمكانية السيطرة و بشكل مستمر على تراكيز الأوزون في أي منطقة يراد معرفة تراكيز الأوزون فيها و عليه فان هذه المنظومة تعد محطة تحسس و

Switchboard,” in *Proceedings of the IEEE Sensors Conference*, pp. 1297–1300, Lecce, Italy.

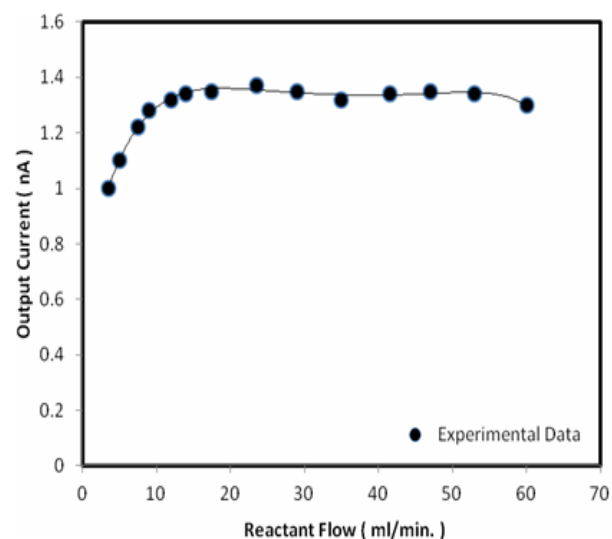
Research D, vol. 111, no. 16, Article ID 16313.

8- L. De Maria, G. Rizzi, P. Serragli, R. Marini, and L. Fi aldini, , October 2008 “Optical sensor for ozone detection in Medium Voltage

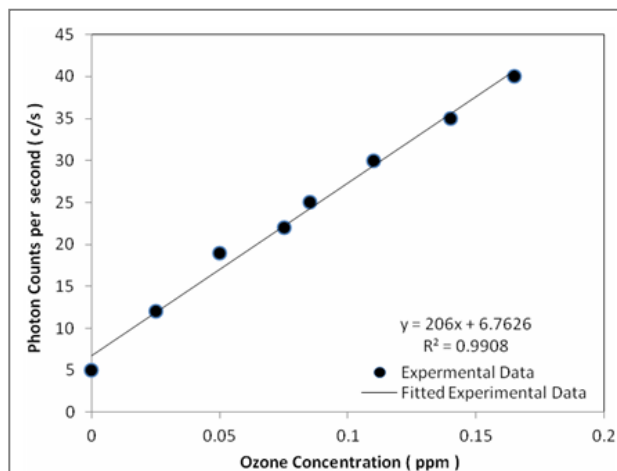




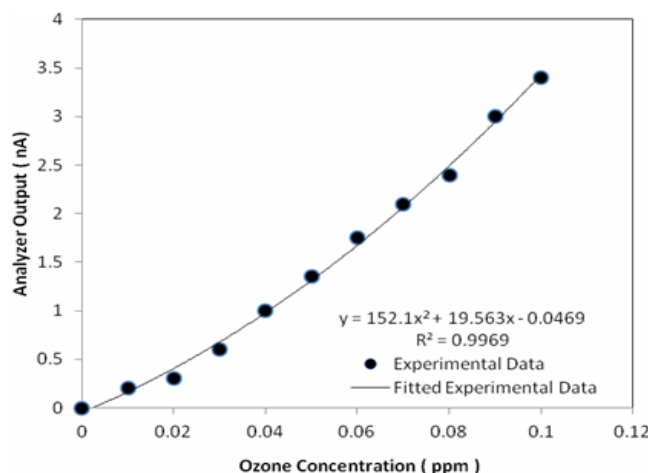
شكل (٥) : التيار المتولد في الخلية كدالة لضغط الخلية.



شكل (٦) : التيار المتولد في خلية التفاعل كدالة لمعدل التدفق.



شكل (٧) : عدد الفوتونات المتولدة في الخلية التي استقبلها المضاعف الضوئي كدالة لتركيز الأوزون في الخلية .



شكل (٦) : التيار المتولد في الخلية كدالة لتركيز الأوزون .

Electrochemical radon detection system

Abstract

An automatic electrochemical system developed to monitor ozone concentration in air .The principal feature for this system its working according to the principle of chemical illuminants which generates from the surface reaction of ozone gas with hydroxide solution 5- amino methylene hydrozide . All parts of our system assembled, manufactured , tested and calibrated in our labs. Using OL80/DLS ozone calibrator. The tested results show that the sensitivity of detection of ozone gas approximates and extends to less-than-nanogram.

Keywords: Radon, radioactive radon gas, radon detection, radon detectors , radon detection system.