الترقيم الدولي ٨٦٩٠ - ١٩٩١ ISSN 1991- 8690
Website: http://jsci.utq.edu.iq Email: utjsci@utq.edu.iq

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 منثالين هدرا 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 :

بالرغم من ضئآلت 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 الستروسفير وارتفاع درجة حرارة الطبقة الوسطى [١]، لقد اكتشف حديثا أن زيادة نسبة مركبات الكلوروفلورو ميثان C.F.M تؤدي إلى أزالة غاز الأوزون من الطبقة (Km 50 -15) وبنسبة (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 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 المشتملة 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 :

$$O_2 + UV_{Radiation} = O + O$$

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

جدا ويتحد بسرعة مع جزيئه أوكسجين أخرى مكونا الأوزون.

$$O + O_2 \rightarrow O_3$$

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

$$CFCl_3 + UV_{radiation} \rightarrow CFCl_2 + cl$$

و تتفاعل ذرة الكلور الحرة مع الأوزون منتجة الأوكسجين

$$2O_3 \xrightarrow{In\ Present\ of\ Cl\ atom} 3O_2$$

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 الواطئة 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 آذ يكون للجزيئة انشطار ناتج من تفاعل كيميائي. وبعبارة أخرى يتكون ناتج التفاعل في الحالة الالكترونية المثارة ، ومثال ذلك التقدير القياسي لاوكسيد النتروجين NO باستعمال تفاعل لتكوين جزيئات NO_2 المثارة.

$$NO(AIR\ or\ gas\ stream) + O_3 + NO_2 * + O_2$$

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

$$NO_2 \rightarrow NO_2 + hv\ (energy\ of\ emitted\ photon)$$

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).

ت	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 C	1.354 g/ml
3	كثافة السائل عند درجة حرارة -183.0 C	1.574 g/ml
4	نقطة الغليان تحت الضغط الجوي الاعتيادي	-111.9 C
5	درجة الغليان	-192.5 C
6	مدى الطول الموجي لأعظم امتصاص في الطيف المرئي	560-620 nm
7	الطيف	240-280 nm

الجانب النظري:

شدة الضوء الناتج عن تفاعل الأوزون مع المادة القابلة للتألق يمكن التعبير عنها بالمعادلة التالية[٨-5]:

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

حيث I_{∞} يمثل حساسية الأنموذج و P الضغط الكلي، أما C فيمثل تركيز الأوزون (ppm) O_3 فإذا كان الرمز O_3 يمثل عدد كثافة الأوزون بالجزيئة لكل سم^3 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 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 .

$$S + O_3 \xrightarrow{K1} S_3 \quad \ldots\ldots(1)$$
$$S_3 + O_2 \xrightarrow{K2} S_2 \quad \ldots\ldots(2)$$
$$S_2 + O_3 \xrightarrow{K3} p_3 + h\nu \quad \ldots\ldots(3)$$
$$2S_2 + O_3 \xrightarrow{K4} p_4 \quad \ldots\ldots(4)$$
$$S_3 + O_3 \xrightarrow{K5} p_5 \quad \ldots\ldots(5)$$

وبإعطاء التفاعلين S_2 و S_3 حالة الاستقرار نحصل على :

$$\frac{dS_2}{dt} = K_2(S_3)(O_2) - K_3(S_2) - K_4(S_3)^2 = 0 \quad \ldots\ldots(6)$$
$$\frac{dS_3}{dt} = K_1(S)(O_3) - K_2(S_3)(O_2) - K_5(S_3) = 0 \quad \ldots\ldots(7)$$

وبحل المعادلة (7) لـ S_3 نحصل على :

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

وبحل المعادلة (6) لـ S_2 نحصل على :

$$S_2 = K_3/2K_4\{(1+(4K_2K_4(S_3)(O_2)^{1/2}/K_3^2)-1)\}.....(9)$$

ولإنتاج الفوتون بالتفاعل (٣)

$$i = d(hv)/dt = K_3(S_2).....(10)$$

وبتعويض المعادلة (٨) في المعادلة (٩)

$$i = K_3^2/2K_4\left[\{1+4K_1K_2K_4(S)/K_3^2K_5\cdot(O_2)(O_3)/[(K_2/K_5)(O_2)+1]\}^{1/2}-1\right].....(11)$$

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

$$K_a = K_1K_2K_3^2/K_4K_5, \qquad K_b = K_2/K_5$$

ولتركيز ضئيل لغاز O_2 فان $K_b(O_2)<<1$

وعليه فان:

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

أما عندما يكون الأوكسجين عالي فان:

$$K_b(O_2)>>1$$

وعليه فان:

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

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

الجانب العملي:

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

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

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 البوتاسوم $(K1)$ حيث يقوم الأوزون بأكسدة ايون اليود إلى اليود الحر (I_2) ويمكن تشعيع هذا اليود المتحرر بثايوكبريتات 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 $(\lambda = 425nm)$ والمرتبط بدورة بأنبوبة مضاعفة فوتونات (PMT). أما منافذها الثلاثة فان المنفذ الأول هو منفذ للغاز القادم والمنفذ الثاني يمثل أنبوب يحدد مستوى وسطح السائل داخل الخلية ، والمنفذ الثالث لضخ المادة الكيميائية(الجزيئة المستقبلة) 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 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 والمصعد 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 أشارة 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 علية من جهاز عياري مولد للأوزون نوع OL80/DLS حيث حدد أفضل معدل تدفق يعطي

تيار مستقر من خلية التفاعل و كان 35) (.ml/minوكما 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 torrو كما نلاحظ في الشكل (٥) و بتثبيت المتغيرات التي تم الحصول عليها استخدم مولد الأوزون ألعياري 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 بأنبوبة 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 العدات التي تم تسجيلها عند كل تركيز لكل ثانية . و بذلك يكون هذا الشكل هو منحني 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 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 .

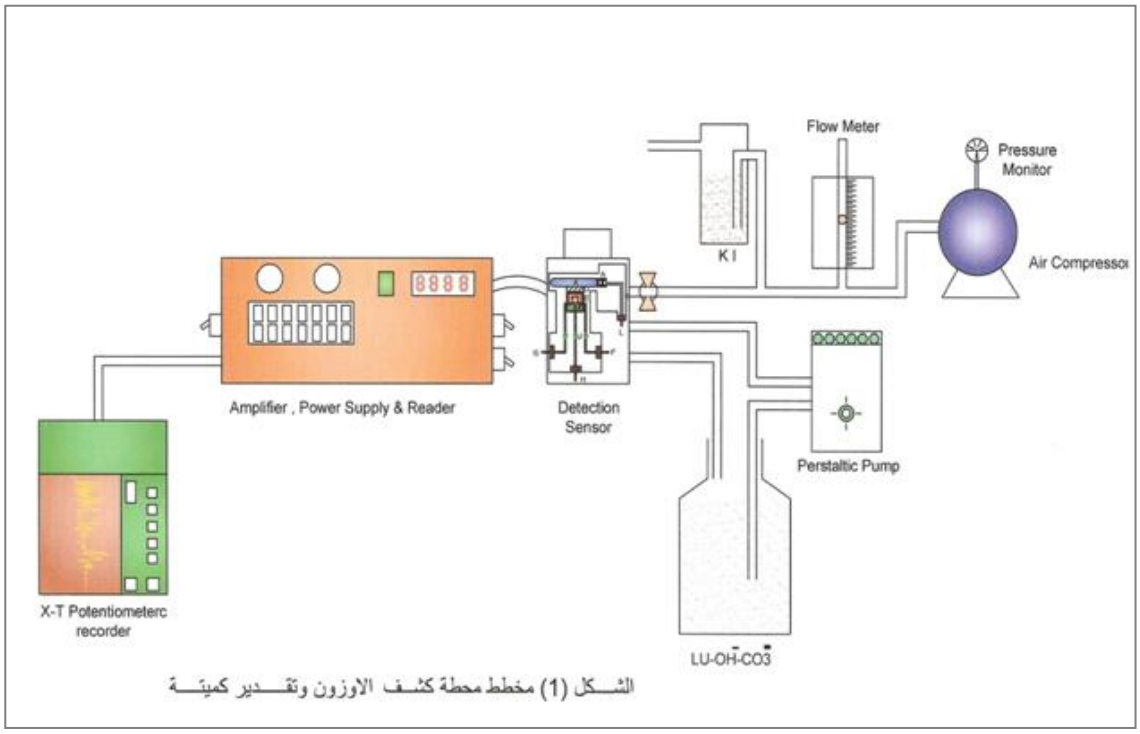
6-International Standard CEI IEC60270, 2000, “High Voltage test techniques Partial discharge measurements,”.

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*

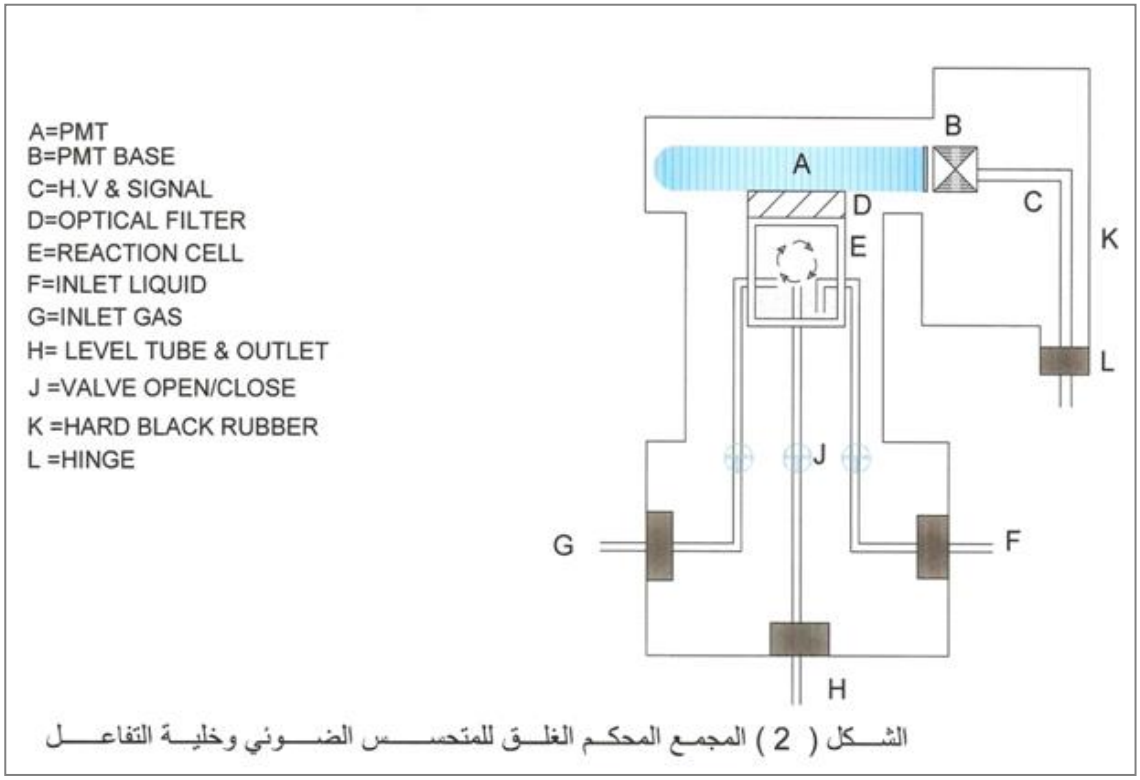
Switchboard," in *Proceedings of the IEEE Sensors Conference*, pp. 1297–1300, Lecce, Italy.

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

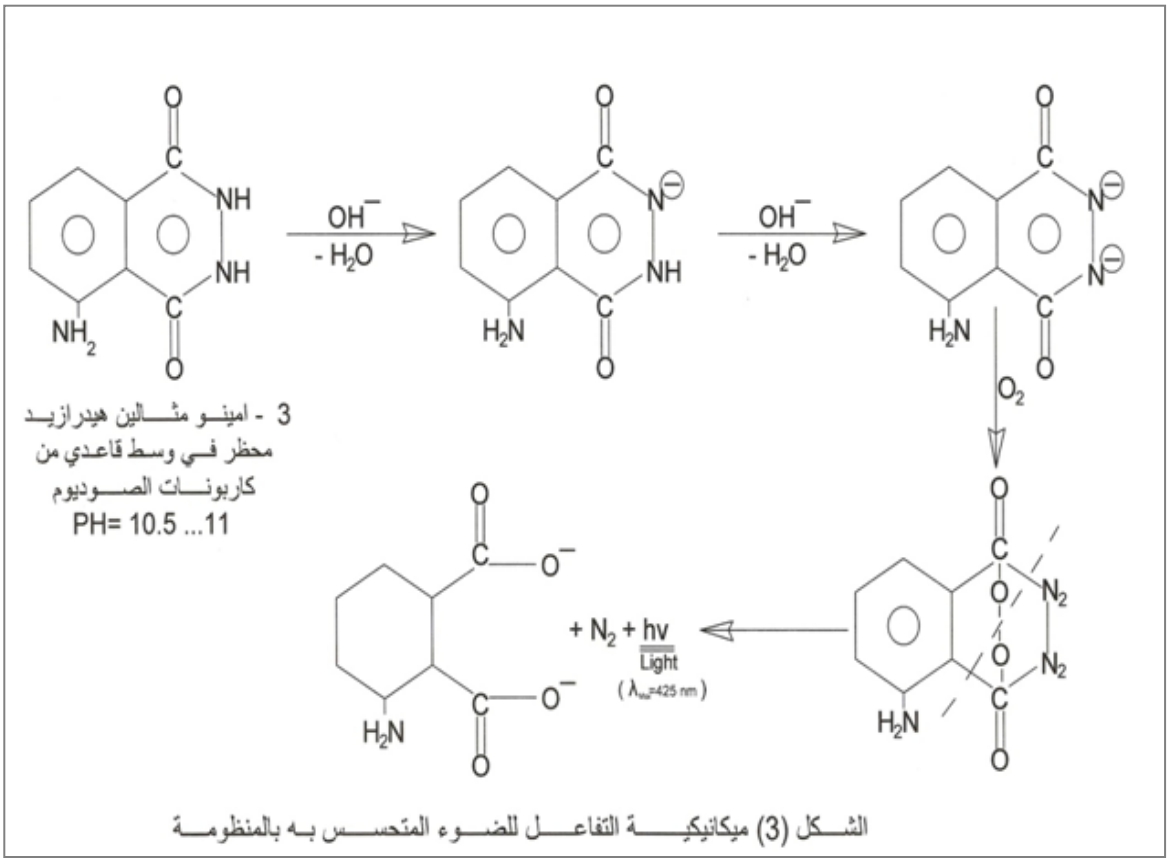
8- L. De Maria, G. Rizzi, P. Serragli, R. Marini, and L. Fi aldini, , October 2008 "Optical sensor for ozone detection in Medium Voltage



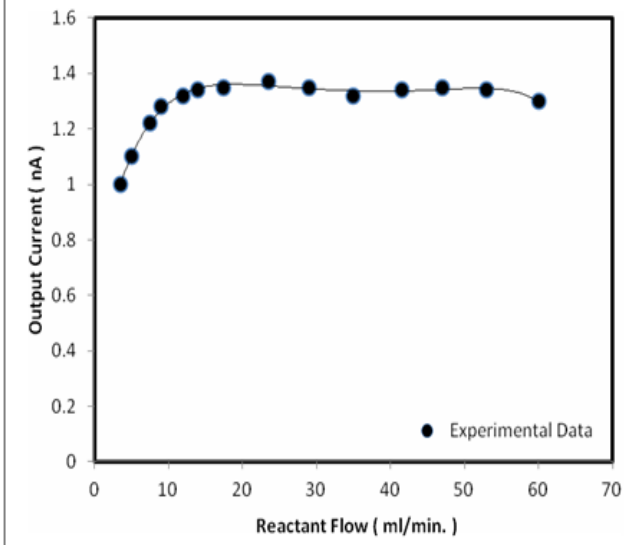
الشـــكل (1) مخطط محطة كشـف الاوزون وتقـــدير كميتـــة



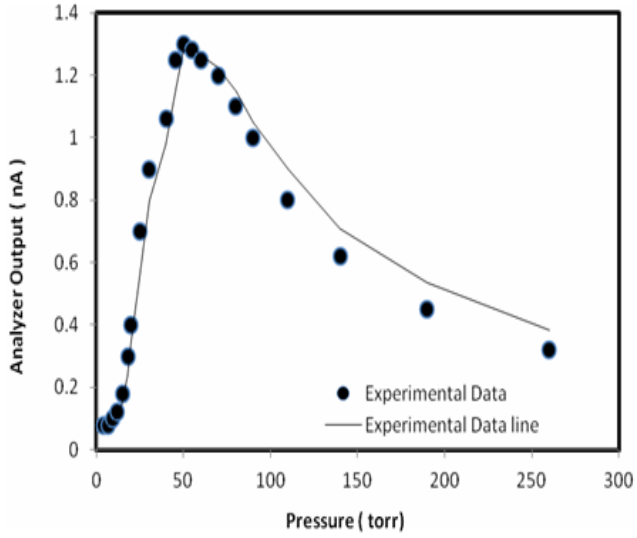
الشـــكل (2) المجمـع المحكـم الغلـق للمتحســـس الضـــوئي وخليـــة التفاعـــل



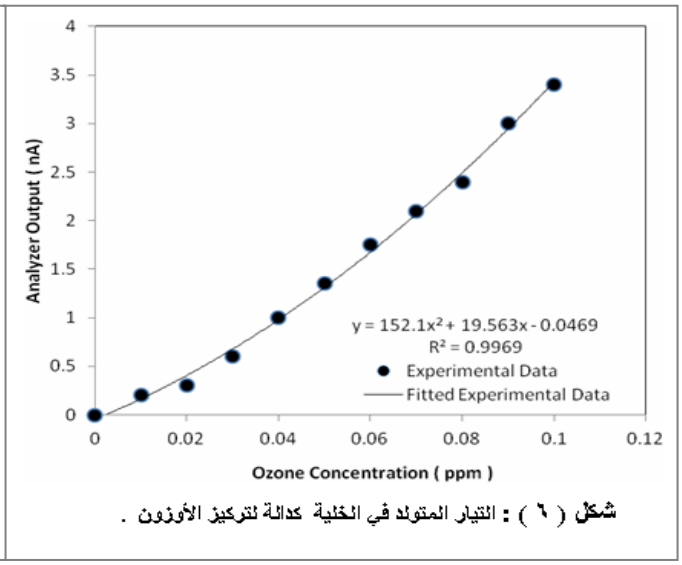
الشكل (3) ميكانيكية التفاعل للضوء المتحسس به بالمنظومة



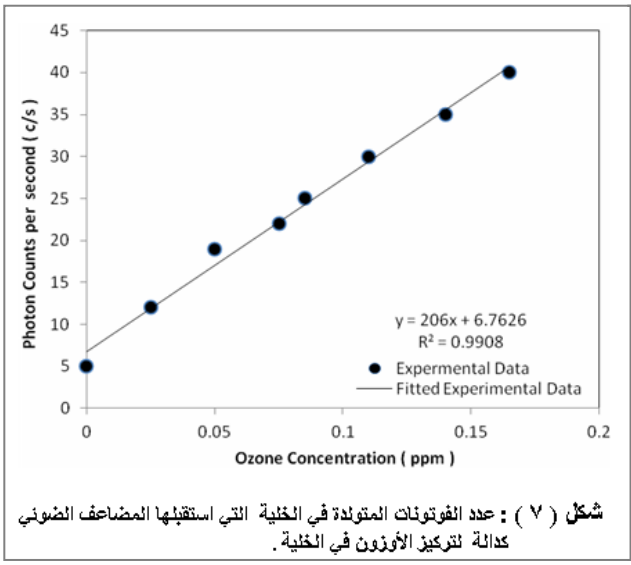
شكل (٤) : التيار المتولد في خلية التفاعل كدالة لمعدل التدفق .



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



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



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

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.