## VÁLASZOK FÖLDES ISTVÁN AZ MTA DOKTORA KÉRDÉSEIRE

Először is köszönöm Földes Istvánnak az MTA Doktorának a dolgozat alapos áttanulmányozását, hasznos megjegyzéseit. Külön is köszönöm, hogy rámutatott a fogalmazás, szerkesztés, helyesírás hibáira, és kijavította az elírásokat. A feltett kérdéseire a következőket válaszolom.

**1. Szakmai jellegű megjegyzés** alapján, a 25. oldalon lévő (18) folyamat baloldala valóban hibás. Javítás után, a helyes (18) folyamat a következő:

$$H_2O^{+}_{qas} + n H_2O \rightarrow (n+1)H_2O^{+}_{liq} + n e^{-}_{liq}$$
 (18)

$$N_{n} = N_{0} \cdot \left(\frac{g_{n}}{g_{0}}\right) \cdot \exp\left(\frac{-E_{n}}{kT_{x}}\right) \quad , \quad \frac{I_{\alpha}}{I_{\beta}} = \frac{A_{\alpha} \cdot V_{\alpha} \cdot g_{n}}{A_{\beta} \cdot V_{\beta} \cdot g_{m}} \cdot \exp\left(\frac{E_{m} - E_{n}}{kT_{x}}\right) \quad , \quad (1)$$

meghatározták a  $T_{\alpha\beta}$  és a  $T_{\beta\gamma}$  elektronhőmérsékleteket. Leírták, hogy mivel a vizsgált átmenetek elektronütközéssel gerjesztődnek, ezért  $T_x$  a  $T_e$  elektronhőmérséklettel azonos. Eredményük szerint,  $T_{\alpha\beta} \neq T_{\beta\gamma}$ , mert nem teljesül az LTE.

Azonban ez az eredmény és a magyarázata is rossz. Ennek okait mutatja be az 1. ábra:

- 1. a vizsgált átmenetek felső nívói nem kizárólag elektronütközéses gerjesztéssel töltődnek.
- 2. a vizsgált átmenetek felső nívóit nem kizárólag a vizsgált optikai átmenet spontán emissziója üríti.

Ezért, a felső nívó valódi betöltöttséget a Maxwell-Boltzmann eloszlás (MBE) rosszul írja le, tehát az MBE eloszlással kapott intenzitásarány kifejezése is rossz eredményhez vezet. Tehát itt nem az LTE sérül, csak egy helytelen számítási rossz eredményt szolgáltat.

A lehetséges helyes megoldások a következők:

1. Az adott felső nívó  $N_n$  populációjára felírjuk a rateegyenletet, ami tartalmazza a nívót töltő és ürítő összes folyamatot. Egyenáramú a kisülés, tehát stacionárius eset vehető, így a következő alakú egyenletekhez jutunk:



**1. ábra:** A hidrogénatom nívói és optikai átmenetei (C.S.Willett:Introduction to Gas Lasers:Population Inversion Mechanisms, Pergamon Press, Oxford, 1974).

$$(dN_n/dt) = n_e N_0 \langle \sigma v \rangle_e + \Sigma (A_j N_j) - (\Sigma A_k) N_n = 0 .$$
 (2)

első Itt jobboldal felső nívó а tagja а elektronütközéses feltöltésének, a második pedig az optikai átmenetekkel felülről való töltődés mértékét írja le. A harmadik tag pedig, figyelembe véve az adott felső nívóról kiinduló összes átmenetet, megadja a felső nívó kiürítési mértékét.

A (2)-ből kapott  $N_n$  értékeket beírva az Int=ANhv kifejezésbe, felírható a helyes intenzitásarány. Ebből kell a kT\_e -t illetve a T\_e-t meghatározni.

- 2. Saha-egyenlet használata. Ez az egyenlet csak LTE esetén atmoszférikus nyomáson feltétel érvényes, de ez а teljesül. Ezért,  $T_{G}=T_{e}$ .  $T_{G}$  akkor számítható Sahaа egyenlettel, ha ismerjük az n<sub>e</sub> elektron, n<sub>i</sub> ion és az n<sub>n</sub> semleges részecskesűrűséget. Hogyan határozhatók meg a fenti sűrűségek? Tekintsünk olyan eseteket, amikor n<sub>e</sub>=n<sub>i</sub>, előbbi íqy az ismeretlenek száma kevesebb. Az semlegességi feltétel a kisülés negatív fényére, pozitív oszlopára érvényes.
  - A dolgozatomban leírtak szerint, az U<sub>cf</sub> katódesés, d katód sötéttérhossz ismeretében, a sötéttérbeli

lineáris E elektromos tér miatti egyszerű összefüggésekkel (E<sub>c</sub>=2U<sub>cf</sub>/d és n<sup>+</sup> $\approx$ E<sub>c</sub>/4 $\pi$ ed, n<sup>+</sup> $\approx$ n<sub>e</sub> a sötéttér végén) becsülhető az n<sub>e</sub> értéke a negatív fényben.

- A  $H_{\beta}$  486,1 nm vonal Stark-szélesedéséből meghatározható az  $n_e$  a negatív fényben, ahol  $n^+ \approx n_e$ .
- Az  $n_n$  pedig a  $p=n_nkT_G$  gáztörvénnyel határozható meg.

Fontos megemlíteni, hogy Engel (A. von Engel:"Ionized Gases", Clarendon Press, Oxford,1965, 82.old.) és Brown (S.C.Brown:"Introduction to Electrical Discharges in Gases", John Wiley, New York, 1966, 106.old.) megmutatta, hogy a Saha-egyenlet elsősorban csak magas ionizáció fokú  $\alpha \approx 1$ ,  $\alpha \rightarrow 1$  plazmákban használható. A ködfény kisülésekben, azonban az ionizációs fok igen kicsi,  $\alpha \approx 10^{-6} - 10^{-4} <<1$ , így ezekben a töltéssűrűségek is jóval kisebbek, mint az előző esetben. Ezért a ködfény kisülésekben, a kísérletekkel egyező T<sub>G</sub>-t nem a Saha-egyenletből, hanem az alábbi arányosságból kaphatjuk meg:

$$\frac{n_e}{n_n} \sim \exp\left(\frac{-eU_i}{2 \cdot k \cdot T_G}\right) \tag{4}$$

A (4) arányosság használhatóságát az ELCAD esetében mutatom meg. Telített vízgőzben működik a plazma, a semleges  $\rm H_2O$  molekulasűrűséget az

$$n_n[cm^{-3}] = \frac{3.3 \cdot 10^{16} \cdot p[torr] \cdot 298[K]}{T_G[K]}$$
(5)

gáztörvénnyel határoztam meg, a  $H_2O$ -ra  $eU_i=2x10^{-18}$  J. A sötéttér végén becsléseim szerint  $n_e \approx 2.1x10^{13}$  cm<sup>-3</sup>. Így, a negatív fényben  $n_e \approx 3x10^{13}$  cm<sup>-3</sup> (A. von Engel-féle eloszlásból) illetve  $n_e \approx 3x10^{13}$  cm<sup>-3</sup> (Y.P. Raizer:"Gas Discharge Physics", Springer Verlag, Berlin, 1991), és a hőmérsékletméréseimből pedig a negatív fényben  $T_G \approx 7000$  K adódik.

A 2. ábra folytonos görbéje a (4) és (5) kifejezésekkel számolt  $H_2O$ -ra vonatkozó  $n_e$  és  $T_G$  értékeket adja meg. Az ábrán feltüntettem az ELCAD-ra és homológ kisüléseire eddig együttesen közölt  $n_e$  és  $T_G$  értékeket is.



**2.ábra**: Az ELCAD-ra és a homológ kisüléseire közölt  $n_e$  és  $T_G$  adatok. A folytonos görbe pontjai a  $H_2O$  telített gőzre vonatkozó, (4) és (5)-ből számolt értékek. 1/a az Engel, 1/b a Raizer eloszlásból becsült  $n_e$  adatomat jelöli.

Az ábrán bemutatott egyéb adatok forrásai a következők:

[2] V.P.Afanasev, P.André, Y.A.Barinov, G.Faure, V.B.Kaplan, A.Lefort, S.M.Shkolnik, Proceedings Contributed Papers of XXIII International Conference on Phenomena in Ionized Gases (ICPIG), Vol. III. p.104. edited by M.C.Bordage and A.Gleizes (17-22 July, Toulouse, France, 1997) [3] G.Faure, and S.M.Shkolnik, J.Phys.D.: Appl.Phys. **31** 1212 (1998)[4] P.André, Y.A.Barinov, G.Faure, V.B.Kaplan, A.Lefort, S.M.Shkolnik, D.Vacher, J.Phys.D. Appl.Phys. 34 3456 (2001) [5] P.André, J.Aubreton, Y.A.Barinov, M.F.Elchinger, P.Fauchais, G.Faure, V.B.Kaplan, A.Lefort, V.Rat, S.M.Shkolnik, J.Phys.D.Appl.Phys. 35 1846 (2002) [6] L.XinPei, F.Leipold, M.Laroussi, J.Phys.D.Appl.Phys. 36 2662 (2003) [7] M.R.Webb, F.J.Andrade, G.Gamez, R.McCrindle, G.M.Hieftje, J.Anal.At.Spectrom. 22 1218 (2005) [8] M.R.Webb, G.C.Y.Chan, F.J.Andrade, G.Gomez, G.M.Hieftje, J.Anal.At.Spectrom. 21 525 (2006) [9] P.Bruggeman, J.Liu, J.Degroote, M.G.Kong, J.Vierendeels, Ch.Leys, J.Phys.D.Appl.Phys. 41 215201 (2008)

[10] P.Bruggeman, Ch.Leys, J.Phys.D.Appl.Phys. 42 053001
(2009)
[11] P.Bruggeman, E.Ribezl, A.Maslani, J.Degroote,
A.Malesevic, R.Rego, J.Vierendeels, Ch.Leys, Plasma Source
Sci.Technol. 17 025012 (2008)
[12] V.A.Titov, V.V.Rybkin, S.A.Smirnov, A.L.Kulentsan, and
H.S.Choi, Plasma Chem. Plasma Process, 26 543 (2006)

A 2.ábra szerint, a negatív fényre megadott  $n_e$  és  $T_G$ adataim kiváló összhangban vannak az Engel-Brown közelítéssel. Ez alátámasztja az adataim helyességét.

A többi adatnál tapasztalható jelentős eltérés főbb okai:

- $T_G$  -t az emittált  $N_2$  sáv intenzitásából határozták meg, holott az  $N_2$  nem az ELCAD plazma belső alkotórésze.
- $\bullet~T_G\text{-t}$  az emittált OH sáv intenzitásából a Boltzmann-görbe segítségével rosszul határozták meg.
- Nem kellő körültekintéssel használtak különböző mérési módszereket az  $n_{\rm e}$  meghatározására.

A gerjesztési hőmérsékletre vonatkozó kérdésre pedig a következőt válaszolom:

Azokban a gázkisülésekben, amelyekben a gerjesztett gázrészecskék elsődlegesen elektronütközéssel keletkeznek, és az egyéb gerjesztési folyamatokban (energia és töltéskicserélő ütközések, Penning-ionizáció, stb.) már az így gerjesztett gázrészecskék vesznek részt, az  $\exp(-E/kT)$  kifejezésben szereplő kT a kisülésbeli elektronok energiájára jellemző mennyiség (faktortól eltekintve, az átlagos elektronenergia). Ezért ez a T az elektronhőmérséklet :T=T<sub>e</sub>. Ebben az esetben a gerjesztési hőmérséklet helyett, ez a pontos meghatározás.

2. Kezdetben nem tudtam, hogy a folyadékfelszínen megfigyelhető fényfoltnak csak a középső, legfényesebb része a valódi áramvezetéshez tartozó katódfolt. A fényfolt halványabb, szélső részeit pedig a folyadékfelszínen történő fényvezetés hozza létre. Sajnos, ezt csak a kutatás későbbi szakaszában ismertem fel. Másrészt, a kúp alakú ELCAD plazma is igen kis méretű (átmérő 2-4 mm, magasság kb. 3 mm ) és határai diffúzak. A felsorolt jelenségek rendkívül nehézzé teszik a katódfolt pontos beazonosítását.

3. Eddig két jelentősebb szimulációs közlemény jelent meg.

 J.J.Shi,M.G.Kong: "Cathode fall characteristics in a dc atmospheric pressure glow discharge" J.Appl.Phys.<u>94</u> (9) 5504-5513 (2003). A katód sötéttérben kinetikus, a kisülés többi részeiben pedig a hidrodinamikai modellt használták egy egyenáramú, fémkatódos kisülés leírására. Habár azt írták, hogy figyelembe vették az ELCAD

5

kísérleti adatait, de az általuk közölt katódesés több, mint egy nagyságrenddel kisebb, mint amit én és mások az elektrolitkatódos atmoszférikus kisülésre kaptak.

• D.X.Liu, P.Bruggeman, F.Iza, M.Z.Ronqand M.G.Kong:"Global model of low temperature atmospheric pressure He-H<sub>2</sub>O plasmas". Plasma Sources Sci.Technol. 19 025018 (2010). Fémelektródákat használó, (1-3000) µg/ml vízgőzt tartalmazó, RF gerjesztésű hélium kisüléssel foglalkoznak. alapvetően különbözik Εz az elektrolitkatódos, egyenárammal gerjesztett, telített vízgőzben működő ELCAD plazmától. A kisülési modell 577 darab reakciót vesz figyelembe. Eredményeik szerint: a gázhőmérséklet  $T_G$ =300 K, másrészt a vízgőz koncentráció növelésével a kisülés egyre jobban elektronegatív jelleqűvé válik.

Ezeket a megállapításokat azonban semmilyen kísérleti eredmény nem támasztja alá. Ezek ugyanis sem a mi sem a mások főbb, ELCAD-ra vonatkozó kísérleti eredményeivel nem egyeznek!

A dolgozat 64. oldalán megemlítem, hogy Cserfalvi Tamás az ELCAD gázfázisához Cl<sub>2</sub> gázt adagolt. Egyrészt megfigyelte, hogy a növekvő Cl<sub>2</sub> adagolás megnövelte az emittált Zn-I 213,8 nm, Cd-I 228,8 nm és a Pb-I 405,8 nm vonalak intenzitásait. Másrészt, a növekvő Cl<sub>2</sub> adagolás hatására, a wolframanód felrobbant. Ez utóbbi pedig egyértelműen az egyre nagyobb számú, az elektronok szerepét átvevő Cl<sup>-</sup> ionoknak tulajdonítható. Ez tehát egy valódi elektronegatív viselkedés. De a cikk szerzői ilyet nem közölnek.

Ezért szükséges egyszer elkészíteni az ELCAD korrekt modellezését.

4. A kisülés önfenntartó folyamatai a katód sötéttérben mennek véqbe, ezért а kisülés működése szempontjából ez а legfontosabb tartomány. Az itt megadott töltéssűrűségek а működési mechanizmus megismeréséhez szükséges adatok. Eredményeim szerint, a nagy áramsűrűségű, abnormális típusú (kapilláris elrendezésű) ELCAD plazmában, a töltéssűrűségek mint a normális típusú ióval naqyobbak, ELCAD-ban. Α számolások jól mutatták, hogy ezt nem a lerövidült hosszúságú sötéttérbeli ütközéses ionizáció, hanem a megnövekedett mértékű szekunder elektronemisszió okozza.

**5.** Habár az irodalom szerint az atmoszférikus nyomáson  $T_e=T_G$  várható, méréseim szerint, az ELCAD pozitív oszlopában  $(T_G/T_e)\approx 0,6-0,8$ . Ezt az eltérést mérési hibának tekintem. Mivel ez más eredményeket nem befolyásolt, ezért ezzel a továbbiakban nem foglalkoztam. Lehet, hogy a mérések javított ismétlésével a  $(T_G/T_e)\approx 1$  arányt jobban megközelítő eredményt kapok.

6

**6.** A bíráló által javasolt, egyidejű térbeli és spektrális felbontást nyújtó CCD kamerás képalkotó eljárással kapcsolatban a következőket válaszolom:

- 1. Mivel az általam vizsgált, emittált, atomi, rezonáns fémvonalak és háttérsávok általában a spektrum ultraibolya tartományában jelennek meg, ezért a javasolt mérési módszerhez UV érzékeny mátrix CCD kamera és ehhez optikailag illesztett leképező spektrométer szükséges. Így a hely és hullámhosszfüggés valóban egyidejűleg megfigyelhető. Anyagi lehetőségeim azonban nem tették lehetővé egy ilyen berendezés beszerzését.
- 2. Ha csak egy UV érzékeny CCD kamera áll rendelkezésre, akkor a spektrális felbontáshoz külön bontóelemet kell használni. Legegyszerűbb esetben, mindeqyik vizsgált átmenethez külön interferenciaszűrőt kellett volna gyártatni. Az analitikai célú interferenciaszűrő jellemző spektrális sávszélessége 10 nm, míg az általam használt klasszikus módszer spektrális felbontása 0,1 nm. Εz utóbbira szükség is van, mert a réz atomi rezonáns vonalai (Cu-I 324,7 és 327,4 nm) az OH sávon "ülnek", az ólomé (Pb-I 405,8 nm) pedig egy N<sub>2</sub> sávra rakódva jelenik az UV érzékeny CCD meg. Azaz, kamera önmaqában nagyságrendekkel nagyobb térbeli felbontásához, а klasszikusnál két nagyságrenddel kisebb spektrális felbontás járul. Ez utóbbi miatt, ez a módszer az ELCAD által emittált vonalak és sávok intenzitáseloszlásainak vizsgálatára nem alkalmas.

7. A dolgozatomban a kisülés működését és az emittált intenzitásokat meghatározó folyamatok felderítésével foglalkoztam. Ezért úgy láttam célszerűnek, hogy a dolgozat végén, mint egy hasznosulási eredményt mutatom be az ELCAD elven működő nehézfém monitort, megadván az egyes nehézfémekre érvényes kimutatási határokat.

A kimutatási határ (LOD= Limit of Detection) megadásához fel kell venni a hitelesítési (kalibrációs) görbét minden egyes elemre. Azaz, az adott elem oldatbeli koncentrációjának függvényében mérni kell az emittált intenzitást. Minden egyes koncentráció esetében N darab mérést végezve, a mért jel(=intenzitás) átlaga:

$$x_{\acute{a}tl} = \frac{\sum_{i=1}^{N} x_i}{N} \tag{6}$$

Ezeket az  $x_{átl}$  pontokat ábrázoljuk a koncentráció függvényében. A  $x_{átl}$  -hoz tartozó szórást pedig az alábbi képlettel számoljuk:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N} (x_i - x_{\acute{a}ti})^2}{N - 1}}$$
(7)

Az ezek felhasználásával kapott hitelesítési görbe, a a 2. ábrán látható. Az ábra mutatja a kimutatási határ meghatározását is.



Kimutatási határ (LOD)

Koncentráció

2. ábra: A mért intenzitás hitelesítési görbéje az adott fém oldatbeli koncentrációja függvényében. A vastag folytonos görbe az  $x_{\text{átl}}$  értékeket, a szaggatott vonalú egyenesek pedig az jelek az  $x_{\text{átl}} \pm 2\sigma$  értékeket jelölik.

A más módszerekkel kapcsolatos válaszom pedig a következő. A szennyvizek nehézfém koncentrációmérésének más módszerei alapjában véve a laboratóriumbeli nagyműszerek (ICP-OES= Inductive Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry; AAS=Atomic Absorption Spectrometry). Ezek kimutatási határa, LOD értéke, általában 1-2 nagyságrenddel kisebbek, mint az ELCAD-é. De:

- Teljesítmény felvétel 3KW (ICP).
- Nagyméretű és nagytömegű készülékek.
- ICP esetében argongáz, AAS esetében acetilén-oxigén keverék alkalmazása szükséges.
- Működtetésük bonyolult mintaelőkészítést igényel, ezért nem automatizálhatók.
- Minimális minta átfutási idő 12 óra.

Ezért, ezek a laborbeli nagyműszerek a laboratóriumon kívülre nem telepíthetők.

A monitor tehát, laboron kívüli helyszínre telepített, ott magára hagyott, az adatok távadását is beleértve, automatikusan működtetett készülék.

Az ELCAD elven alapuló berendezés kielégíti ezeket a feltételeket, csak 100 W teljesítményt vesz fel, semmilyen gázt nem igényel, a helyszínen automatikusan működtethető.

A monitor általában azonnal észleli az előírt határértékek feletti szennyezést. A lényeg, hogy a helyszínen egy állandó, automatikus megfigyelés zajlik. Így lehetővé válik az adott helyre jellemző szennyezések időbeli viselkedésének a megfigyelése. Laborműszerekkel ilyen időtartamú méréseket nem lehet elvégezni.

A mai napig, a szennyvizek nehézfém tartalmának helyszíni, automatikus mérésére az ELCAD elven működő monitor az egyetlen, más erre alkalmas módszer és készülék nincs.

Még egyszer köszönöm a dolgozat bírálatát.

Budapest, 2012. március 12.

Mezei Pál