

dc_33_10

ELEKTROLITKATÓDOS ATMOSZFÉRIKUS NYOMÁSÚ EGYENÁRAMÚ KÖDFÉNY KISÜLÉS VIZSGÁLATA

Írta: *MEZEI PÁL*

MTA DOKTORI ÉRTEKEZÉS

MTA SZILÁRDTESTFIZIKAI ÉS OPTIKAI KUTATÓ INTÉZET
LÉZERFIZIKAI OSZTÁLY

BUDAPEST, 2010.

BEVEZETÉS	Oldal 5
1. EGYENÁRAMÚ KÖDFÉNY KISÜLÉSEK	10
1.1. Alacsony nyomású, fémelektrodos ködfény kisülések	10
1.1.1. <i>A ködfény kisülés főbb részei és jellemzői</i>	10
1.1.2. <i>A ködfény kisülés alapvető folyamatai és összefüggései</i>	11
1.2. Atmoszférikus nyomású, fémelektrodás ködfény kisülések	16
1.2.1. <i>Általános jellemzők</i>	16
1.2.2. <i>Kísérleti eredmények</i>	17
1.3. Ködfény kisüléses elektrolízis (GDE=Glow Discharge Electrolysis)	22
1.4. Elektron kilépés a savazott elektrolit- katódból: a Cserfalvi-féle módosított Hart-Anbar ciklus	24
1.5. Célok	30
2. A KÍSÉRLETEKBEN HASZNÁLT ELCAD MÉRŐCELLÁK	31
2.1. A nagy keresztmetszetű mérőcella	31
2.2. A kapilláris elrendezésű mérőcella	32
3. A NAGY ÁTMÉRŐJŰ CELLÁVAL VÉGZETT KÍSÉRLETEK	35
3.1. A kisülés jellegének és típusának a vizsgálata	35

3.2. Folyamatok és töltések eloszlása a katód sötéttérben	39
3.2.1. <i>A katód sötéttérbeli folyamatok</i>	39
3.2.2. <i>A töltések eloszlása a katód sötéttérben</i>	47
3.3. Az ELCAD által kibocsájtott színek vizsgálata	50
3.4. A T_g gáz és a T_e elektronhőmérséklet meghatározása	67
3.4.1. <i>A T_g és a T_e értéke a pozitív oszlopban</i>	67
3.4.2. <i>A T_g és a T_e értéke a katódfelület-katód sötéttér határrétegben</i>	68
4.A KAPILLÁRIS CELLÁVAL VÉGZETT KÍSÉRLETEK	70
4.1. A kapilláris kisülés típusának vizsgálata	70
4.2. Töltések eloszlása és a hőmérsékletek a katód sötéttérben	77
4.2.1. <i>A töltéssűrűségek becslése</i>	77
4.2.2. <i>A hőmérsékletek becslése</i>	80
4.3. Hőmérséklet és intenzitás eloszlások mérése	80
4.3.1. <i>A hőmérséklet eloszlások vizsgálata</i>	81
4.3.2. <i>Az emittált intenzitás eloszlások vizsgálata</i>	85
5. AZ EMITTÁLT KRÓMVONALAK INTENZITÁSAINAK VIZSGÁLATA	90
5.1. A megoldandó feladat	90
5.2. Kísérletek	90
5.3. A kísérleti eredmények értelmezése	94
5.4. AZ ELCAD-beli folyamatok becslése	98
5.5. A megoldás	101
6. AZ ELCAD ALKALMAZÁSA	103

7. AZ ELÉRT ÚJ EREDMÉNYEK	105
7.1. Az értekezés téziseihez tartozó folyóirat közlemények	106
7.2. Az értekezés téziseihez tartozó konferencia közlemények	107
KÖSZÖNETNYÍLVÁNÍTÁS	109
IRODALOM	110

BEVEZETÉS

A környezetvédelem kiemelkedően fontos feladata a vizek, természetes, élő vizek védelme. A vizek egyik legveszélyesebb károsítása a nehézfémekkel (Zn, Cd, Cu, Cr, Ni, Pb) való szennyezésük.

Az ipari üzemek, vegyi- és gyógyszergyárak gyakran a termelésük során keletkező, nehézfém-tartalmú ipari vizeket engedély nélkül a közüzemi csatornahálózatba engedik le. A csatornahálózatbeli szennyvíz jellege (színe, szaga, állaga) miatt az ilyen szennyezés csakis megfelelő műszerrel mutatható ki, ránézésre ez nem vehető észre. A csatornahálózat végén lévő kezelő- és tisztítótelepek laboratóriumaiban vannak ugyan alkalmas berendezések, amelyekkel a nehézfém szennyezés kimutatható. Azonban, munkaidő alatt, előre meghatározott, nem túl gyakori mintavételezéssel vizsgálják a telepre bejövő szennyvíz, a kimenő tisztított víz valamint a tisztítási folyamatban keletkező szerves iszap összetételét. Ha észlelnék is nehézfém szennyezést, az már bejött a telepre, az iszapban is ott van. Ez a megfigyelési módszer tehát mindenképpen utólagos észlelés, ekkor ugyanis a szennyezés már áthaladhatott a telepen, kijuthatott a természetes környezetbe, ez az élővilág számára igen komoly veszélyt jelent. Ráadásul, a nehézfémekkel szennyezett iszap további (elsősorban mezőgazdasági) hasznosítása lehetetlen, ehelyett azt igen magas költségen a veszélyes hulladéklerakóba kell szállítani és ott tárolni.

Az igen súlyos szennyezés megakadályozásának első lépése az, hogy a szennyvíztelepre beérkező szennyvíz nehézfém tartalmát ott a telepen állandóan (éjjel-nappal), viszonylag igen sűrűn (például negyed, félóránként) alkalmas készülékkel felügyelet nélkül mérni kell. Az ilyen feltételekkel működő mérőberendezés az analitikai *monitor*. Tehát első lépésben egy *szennyvíz nehézfém monitor*-ra van szükség.

A szennyvíz nehézfém monitor céljára a klasszikus spektroszkópiai módszerek, mint az áramló argongázban induktív csatolással gerjesztett kisülés emissziós spektroszkópiája (Inductive Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy=ICP-OES), vagy az atomabszorpciós spektroszkópia (Atomic Absorption Spectroscopy=AAS) nem alkalmasak. Ezek ugyanis olyan különleges, laboratóriumi nagyműszerek, amelyek már nagy méretük miatt sem helyezhetők el külső helyszínen. Működtetésük komoly mintaelőkészítést igényel, így ezek a készülékek felügyelet nélkül, automatikus üzemmódban nem használhatóak. Ráadásul a mintaelőkészítéshez speciális vegyszerek (reagensek) szükségesek, ami nem is olcsó.

A csatornahálózatbeli, kevert ipari és háztartási, szennyvíz lebegő anyagokat és zsíros emulziókat, fekáliát tartalmaz. Ha a szennyvízzel akármilyen módon érintkező, optikai ablakot tartalmazó, fotometriás mérőberendezést a szennyvízbe helyezünk, a fentiek miatt az optikai ablak gyakorlatilag azonnal

dc_33_10

elszennyeződik, a mérés lehetetlenné válik. Tehát ezek a méréstechnikák sem használhatók a szennyvíz nehézfém monitor elkészítésére. Ugyanez érvényes a felületi érzékelésen alapuló egyéb (pld. ionszelektív elektródok és más elektrokémiai) mérési módszerekre is.

A szennyvíz nehézfém monitor kifejlesztése tehát csak az előbbiektől eltérő, új analitikai mérési elv kidolgozásával lehetséges.

A fenti feladat megoldására, Cserfalvi Tamással közösen fedeztük fel az elektrolitkatódos, atmoszférikus nyomáson működő ködfény kisülést. (Electrolyte Cathode Atmospheric glow Discharge=ELCAD). Ezt szabadalmaztattuk is. Mivel ez az általunk felfedezett jelenség 1993-óta ELCAD néven vált ismertté az irodalomban, ma már ez egy márkanév. Ezért, a dolgozatomban is ezt a rövidítést szeretném a használni.

Az ELCAD lényege az, hogy a vizsgálandó szennyvíz, amely feloldva tartalmazza a nehézfémeket (fém sók vizes oldata az elektrolit, ami ionos vezető), a katód, a víz felülete fölött, ~3-4 mm távolságban lévő wolframrúd pedig az anód. E két elektróda között, a környező levegőben, azaz 1 atm nyomáson, egyenáramú ködfény kisülést hozunk létre. A kisülés által kibocsájtott színek tartalmazza a vízben (elektrolitban) oldott nehézfémek atomi színekp vonalait, ha az oldathoz kellő mennyiségű savat adunk (oldat pH=1,5-1,7). Az emittált atomi fémvonalak intenzitása a fémek oldatbeli koncentrációjával arányos. Hitelesítés után, az emittált atomi fémvonalak intenzitásméréséből az oldatbeli fémkoncentráció meghatározható.

Az ELCAD nem tartalmaz a mintával, tehát a szennyvízzel érintkező mérő(detektáló)felületet, vagy optikai ablakot. Az ELCAD elviseli a komplex összetételű, nagy szerves és lebegőanyag tartalmú zavaros mintákat. Működtetése nem igényel speciális vegyszereket. Az egyetlen mintaelőkészítési művelet az, hogy az 5-10 ml/min sebességgel áramoltatott mintához folyamatosan savat kell adagolni úgy, hogy az oldat pH=1,5-1,7 legyen. Nagy keresztmetszetű (20 mm átmérőjű) átfolyó rendszerű, öntisztuló mérőcellát használva, elég a bejövő szennyvizet egy 1x1 mm finomságú fémhálósával megszűrni. Az ennél kisebb lebegő és kolloidális anyagok a működést és így a mérést sem zavarják.

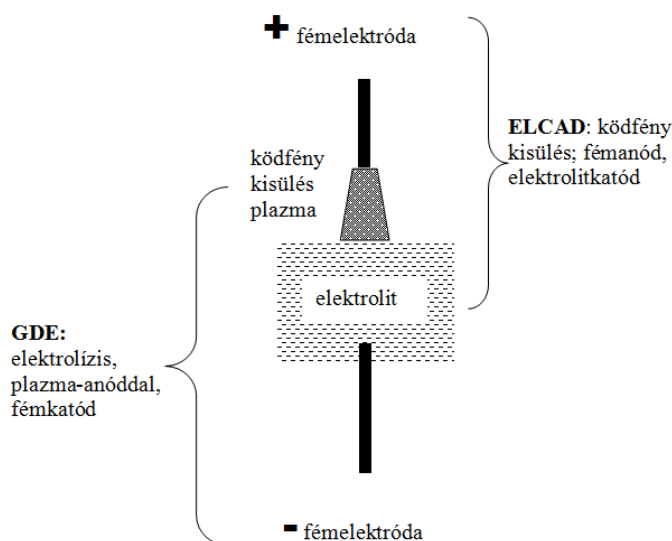
Az ELCAD elven működő szennyvíz nehézfém monitor segítségével mérni lehet a szennyvíztelepre a főgyűjtő csatornán keresztül bejövő szennyvíz nehézfém koncentrációját. Sőt, a szennyvíztelepről visszafelé haladva, a nehézfém szennyezések forrásai is, elvileg, felderíthetők.

Az ELCAD elv az analitikában egy teljesen új mérési módszer. Ennek kémiai, analitikai vizsgálatait Cserfalvi Tamás végezte el, ő készítette a mérőcellákat és ő dolgozta ki a savas oldatból történő elektronkilépés modelljét. Ez utóbbi nélkülözhetetlen az ELCAD működésének megértéséhez, ezért ezt röviden ismertetem.

dc_33_10

Az ELCAD azonban a gázkisülések fizikájában is egy teljesen új, eddig még nem tanulmányozott jelenség. Ezért a dolgozatom tárgya az ELCAD gázkisülés fizikai vizsgálata. Működési jellemzőinek megadása, a működési mechanizmus alapvető folyamatainak megismerése. Az ELCAD elv gyakorlati alkalmazása szempontjából igen fontos az emittált atomi fémvonalak intenzitását szabályozó folyamatok kiderítése.

Az ELCAD elvvel lényegében azonos elrendezésű, alacsony és közepes nyomásokon ($p=25-125$ torr) működő, ködfény kisülés-anódos elektrolízis (Glow Discharge Electrolysis=GDE) már a XIX. század vége óta ismert az elektrokémiában. Itt is fém sók savas oldatait használták elektrolitkatódként. Azonban a GDE kísérletekben elsősorban azt vizsgálták, hogy a kisülésből érkező, az elektrolitba csapódó pozitív ionok az elektrolitban milyen oxidációs (elektronfelvételi) és redukciós (elektronleadási) folyamatokat hoznak létre. A GDE és az ELCAD tehát, a fémanód, kisülési plazma, plazma-elektrolit határfelület, fémkatód soros elrendezésű töltésátviteli rendszer két, eltérő nézőpontú megközelítése. Az 1. ábra szemlélteti a GDE és az ELCAD közötti azonosságot és különbséget.



1.ábra: A GDE és az ELCAD közötti azonosság és különbség sematikus bemutatása.

dc_33_10

A GDE és az ELCAD közötti másik alapvető különbség az igen eltérő működési nyomástartomány. Dolgozatom egyik eredménye annak kimutatása, hogy az ELCAD által kibocsájtott színek csak 600 mbar-nál magasabb nyomásokon tartalmazza az elektrolitban feloldott fémek atomi vonalait. Azaz, a GDE kísérletekben használt $p=25-125$ torr nyomásokon, még ha akarták volna is, akkor sem tudták volna megfigyelni a kisülés emittált színekében az oldatbeli fémek atomi vonalait. Azonban, a GDE kísérletek bizonyos eredményei nélkülözhetetlenek az ELCAD működési mechanizmusának megértéséhez. Ezeket a dolgozatban bemutatom.

Dolgozatom a következő fejezetekből áll:

Az első fejezetben ismertetem a klasszikus, fémelektrodák között alacsony és közepes nyomásokon működő, egyenáramú ködfény kisülések alapvető működési elvét, a főbb jellemzők közötti legfontosabb összefüggéseket. Röviden tárgyalom a fémelektrodás, atmoszférikus nyomású, egyenáramú ködfény kisüléseket. Bemutatom a GDE kísérletek azon eredményeit, amelyeket az ELCAD működésének megértéséhez szükségesek. Az ELCAD működésének egyik alapfolyamata a savas oldatból történő elektronkilépés. Ennek a Cserfalvi által kidolgozott modelljét ismertetem.

A második fejezetben bemutatom az ELCAD vizsgálatához használt nagy keresztmetszetű, valamint a kapilláris elrendezésű mérőcellát.

A harmadik fejezetben leírom a nagy keresztmetszetű cellával végzett kísérleteket. Megmutatom, hogy ebben az esetben normális típusú (adott áramtartományban állandó áramsűrűségű) ködfény kisülést kaptam, megadom ennek a működési jellemzőit. Ismertetem a katód sötéttérben lejátszódó elemi és kisülés által emittált atomi fémvonalak intenzitását meghatározó folyamatokat. Megadom a kisülésre jellemző hőmérsékleteket.

A negyedik fejezetben ismertetem a kapilláris cellával végzett kísérleteket. Megmutatom, hogy ekkor abnormális típusú (az árammal növekvő áramsűrűségű), nagy áramsűrűségű ködfény kisülést kaptam. Megadom az abnormális kisülést jellemző fizikai mennyiségek értékeit. Bemutatom a kisülés függőleges tengelye mentén meghatározott gáz és elektronhőmérséklet, továbbá az emittált atomi fémvonalak és a háttér intenzitás eloszlásait.

A közüzemi csatornahálózatban előforduló nehézfém szennyezések közül a króm az egyik legmérgezőbb. Szennyvízbeli koncentrációjának meghatározása tehát feltétlenül szükséges. Ezért, az ötödik fejezetben részletesen elemzem az ELCAD által emittált atomi krómvonalak intenzitásait meghatározó folyamatokat. Mérésekkel és számítással is elemzem azokat a folyamatokat, amelyek miatt, az ELCAD által emittált, rezonáns Cr vonalak intenzitása zérus. Megmutatom, hogy az ELCAD elv alapján miként mérhető az oldatbeli króm koncentrációja.

dc_33_10

A hatodik fejezetben bemutatom az ELCAD hasznosítását.

A hetedik fejezetben összefoglalom a dolgozat új eredményeit. Ismertetem a tézispontokat és a hozzájuk tartozó publikációkat.

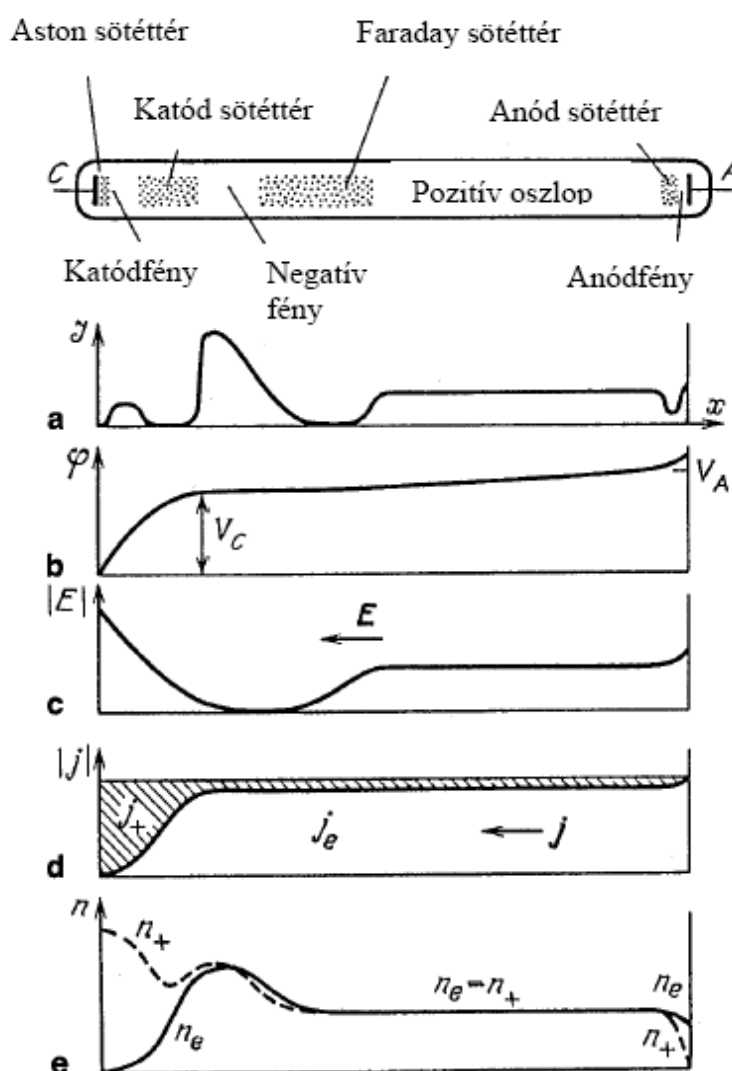
Az egyes fejezetek végén, a dőlt betűs részekben, röviden összefoglalom a fejezet fontosabb eredményeit.

1. EGYENÁRAMÚ KÖDFÉNY KISÜLÉSEK

1.1. Alacsony nyomású, fémelektrodos ködfény kisülések

1.1.1. A ködfény kisülés főbb részei és jellemzői [1-5]:

Néhány cm átmérőjű, $1 < p < 10$ mbar nyomású gázt tartalmazó, zárt üvegcsőben, egymástól ~ 50 cm távolságban lévő, sík fémelektrodákra megfelelő nagyságú egyenfeszültséget kapcsolunk, a csőben világos és sötét részekből álló, önfenntartó gázkisülés jön létre. Az 2. ábra mutatja be a gázkisülés főbb részeit és jellemzőinek változását a kisülés hossz tengelye mentén.



2. ábra: Alacsony nyomású ködfény kisülés főbb részei, és (a) a fényintenzitás; (b) az elektromos potenciál; (c) az elektromos tér; (d) a j_e elektron és a j_+ pozitív ion áramsűrűségének; (e) az n_e elektron és az n_+ pozitív ion sűrűségének eloszlása a kisülés hossz tengelye mentén [1].

dc_33_10

Elegendően alacsony nyomáson, a gáz anyagi minőségétől függően, a katódon megjelenik a katódfény. Ezt követi a katód sötéttér, majd a kisülés legfényesebb része a negatív fény. Ez utóbbi színe az adott gázra jellemző. A negatív fény katód felőli határa éles, az anód felőli pedig diffúz.

A negatív fény után következik a Faraday sötéttér, majd egy fényes tartomány, a pozitív oszlop. Ez csaknem kitölti a cső megmaradó részét. A pozitív oszlop színe szintén az adott gázra jellemző, de a negatív fényétől különböző.

A pozitív oszlop után az anód sötéttér és az anódfény helyezkedik el.

A katód sötéttér, negatív fény, Faraday sötéttér alkotják a negatív zónát. A negatív zóna elemeinek d hossza a p nyomással fordítottan arányos [4]:

$$p \cdot d = \text{állandó} \quad (1)$$

Adott csőhossz mellett, a nyomás növelésével a negatív zónák d hossza csökken, a pozitív oszlopé pedig nő. Nagyobb nyomásnál ($p \sim 130$ mbar) a negatív zóna részei úgy összehúzódnak, hogy szabad szemmel alig vagy nem megkülönböztethetők. Ugyanakkor a pozitív oszlop pedig radiálisan összehúzódik.

A nyomás csökkentésével a negatív zóna részeinek hossza nő, a pozitív oszlopé pedig csökken. Elegendően alacsony nyomásnál a pozitív oszlop eltűnik. Ha olyan kicsi a nyomás, hogy a negatív fény is eltűnik, akkor a kisülés kialszik, és csak a csőre adott feszültség jelentős növelésével gyújt be újra. Ez az úgynevezett gátolt kisülés.

1.1.2. A ködfény kisülés alapvető folyamatai és összefüggései [1-5]:

A szabad elektronokkal rendelkező fémkatódba csapódó pozitív ionok, metastabil atomok, valamint a töltéskicserélő ütközés ($A^+ + B \rightarrow A + B^+$) révén keletkező gyors semleges részecskék hatására a kilépési munkánál nagyobb energiát nyert elektronok kilépnek a katódból. Ez a szekunder elektronemisszió.

E mellett, a katódot ért részecskebombázás hatására semleges fématomok is (és egyes esetekben fémionok is) elhagyják a katódot. Ez a jelenség a katódporlás.

A katódból a szekunder elektronemisszióval kilépő elektronokat a katód sötéttérbeli elektromos tér gyorsítja. Amikor a tértől nyert kinetikus energiájuk megfelelő nagyságú, akkor a gázz részecskékkel ütközve, azokat ionizálják. Ennek révén

dc_33_10

új töltéshordozók (elektronok és ionok) keletkeznek. Az ütközéses ionizáció által keltett új elektronokat az elektromos tér ismét gyorsítja, ha elegendő energiára tesznek szert, akkor ütközéses ionizációval ismét új töltéshordozókat hoznak létre. Az ütközéses ionizációk egymást követő sorozata lavinaszerűen megnöveli a töltéshordozók számát a katód sötéttérben.

Mivel az elektronok mozgékonyasága jóval nagyobb, mint a sokkal nagyobb tömegű pozitív ionoké, a katód előtt nagy pozitív tértöltés alakul ki, emiatt az elektromos térerősség(E) katód előtti értéke E_c nagy lesz. Az E értéke a katód sötéttérben csaknem lineárisan csökken, és a d hosszúságú sötéttér végén $E=0$.

A sötéttérbeli nagy E -hez egy igen jelentős potenciálesés tartozik. Ezt katódesésnek nevezik (U_{cf}). Az U_{cf} katódesés az a kívülről a kisülésbe befektetett energia, ami ahhoz szükséges, hogy a katód sötéttérben végbemenjenek a kisülés önfenntartó folyamatai. Ezért az U_{cf} katódesés határozza meg a katód sötéttérben és a kisülésben az átlagos elektronenergiát. A 2/b. ábra alapján az U_{cf} katódesést úgy határozzák meg, hogy mérik az U égési feszültséget az elektródatávolság függvényében. Csökkentve az elektródatávolságot, a sötéttér előtt van egy tartomány ahol az U =állandó. Ez egyenlő az U_{cf} katódeséssel. Azonban, közepes és annál nagyobb nyomásokon az (1) képlet szerint ezek a távolságok jelentősen lerövidülnek, a katódesés a fenti módon nem meghatározható. Ekkor az elektródatávolság függvényében mért U égési feszültség zérus elektródatávolságra extrapolált értéke adja meg az U_{cf} katódesést.

A katód sötéttér a ködfény kisülés legfontosabb része, mivel a fentiek szerint itt keletkeznek a kisülés fenntartásához szükséges töltéshordozók.

A negatív fényben a pozitív ionok n^+ és az elektronok n_e sűrűsége azonos, ezért $E=0$.

A katód sötéttérből kilépő elektronok többségének az energiája nem nagy, ez többnyire csak a gázrészecskék fénykibocsájtáshoz tartozó átmeneteinek gerjesztésére elegendő. Kis számban azonban belépnek a negatív fénybe olyan elektronok is, amelyek igen kevés ütközést szenvedtek el a katód sötéttérben. Ezek energiája csaknem a katódeséssel egyenlő. Ezek a nagyenergiájú, gyors elektronok hozzák létre az ionizációt a negatív fényben, továbbá biztosítják a rövid hullámhosszúságú (ultraibolya) fény kibocsájtásához szükséges gerjesztést.

A negatív fényt követő Faraday sötéttérben az E értéke kissé nő, majd a pozitív oszlopban az E egy nem túl nagy, állandó értékű lesz. A pozitív oszlopban, mivel $E=áll.$, ezért $n_e=n^+$, azaz a pozitív oszlop semleges. A pozitív oszlopbeli nem túl nagy, tengelyirányú elektromos térerősség biztosítja a radiális irányú töltéshordozó veszteségek pótlásához kellő ionizációt.

Ha a katód sötéttérben az elektronok sokszorozódásának mértéke M , akkor a katódból kilépett egy darab elektron az egymást követő ionizációs ütközések révén $(M-1)$ darab új

dc_33_10

elektront, és ezzel azonos számú pozitív iont kelt. A katódra csapódó $(M-1)$ darab pozitív ion hatására γ számú elektron lép ki a katódból. γ a szekunder elektronemisszió együtthatója. A folyamat önfenntartó, ha [4]:

$$\gamma \cdot (M-1) = 1 \quad ; \quad M = \left(1 + \frac{1}{\gamma}\right) \quad (2)$$

A katód sötéttérbeli elektron többszöröződést a Townsend-féle összefüggések írják le [1,2]:

$$M = \exp \left[\int_0^d \alpha \cdot x \cdot dx \right] \quad (3)$$

ahol α a Townsend-féle ionizációs együttható, d pedig a katód sötéttér hossza. A (2) és (3) egyenletek kombinálásából adódik, hogy [2]:

$$\ln \left(1 + \frac{1}{\gamma}\right) = \int_0^d \alpha \cdot x \cdot dx = \eta \cdot U_{cf} \quad ; \quad U_{cf} = \frac{1}{\eta} \cdot \ln \left(1 + \frac{1}{\gamma}\right) \quad (4)$$

ahol $1/\eta$ az a potenciálkülönbség, amely az ütközéses ionizáció létrehozásához szükséges sebességre gyorsítja fel az elektront, U_{cf} pedig a katódesés (a katód sötéttéren eső feszültség)[3].

A (4) egyenlet szerint az U_{cf} katódesés nő, ha a gázbeli ionizációhoz nagyobb energia szükséges, ez pedig az adott gáz minőségétől függ. Az egyenlet azt is mutatja, hogy az U_{cf} katódesés függ a γ a szekunder elektronemisszió együtthatójától is. Azaz, nagyobb γ értékhez kisebb U_{cf} tartozik és fordítva.

Figyelembe véve, hogy a katód sötéttérben az E változása közel lineáris [1,2], egydimenziós közelítést alkalmazva:

$$U_{cf} = \int_0^d E_c \cdot \left(1 - \frac{x}{d}\right) \cdot dx = \frac{E_c \cdot d}{2} \quad (5)$$

Az előbbi feltevésekkel élve (E lineáris a sötéttérben, egydimenziós esetet tekintünk), a Poisson-egyenletből meghatározható a katód előtt lévő pozitív ionok alkotta tértöltés sűrűsége (e az elemi töltés) [1,2]:

$$n^+ = \left| \frac{dE}{dx} \right| \cdot \frac{1}{4\pi \cdot e} \approx \frac{1}{4\pi \cdot e} \cdot \frac{dE}{dx} \approx \frac{1}{4\pi \cdot e} \cdot \frac{E_c}{d} \quad (6)$$

Az (5) és (6) egyenleteket felhasználva és figyelembe véve, hogy a katód előtt a pozitív ionok az áramhordozó töltések, a j_c katódos áramsűrűsége a következő kifejezést kapjuk [1,2]:

dc_33_10

$$j_c \approx j^+ = e \cdot n^+ \cdot \mu^+ \cdot E \approx \frac{\mu^+}{\pi} \cdot \frac{U_{cf}^2}{d^3} = \frac{(\mu^+ \cdot p)}{\pi} \cdot p^2 \cdot \frac{U_{cf}^2}{(p \cdot d)^3} \quad (7)$$

Átrendezés után, mivel U_{cf} a nyomástól független [4] és a $(\mu^+ p)$ és a (pd) mennyiségek is függetlenek a nyomástól [1,2], azt kapjuk, hogy:

$$\frac{j_c}{p^2} = \frac{(\mu^+ \cdot p)}{\pi} \cdot \frac{U_{cf}^2}{(p \cdot d)^3} = \text{állandó} \quad (8)$$

ahol μ^+ a pozitív ionok mozgékonyasága, p a nyomás.

A (8) egyenlet adja meg a j_c katódos áramsűrűség, az U_{cf} katódosítás, a d katód sötéttér hossz és a p nyomás közötti alapvető összefüggést.

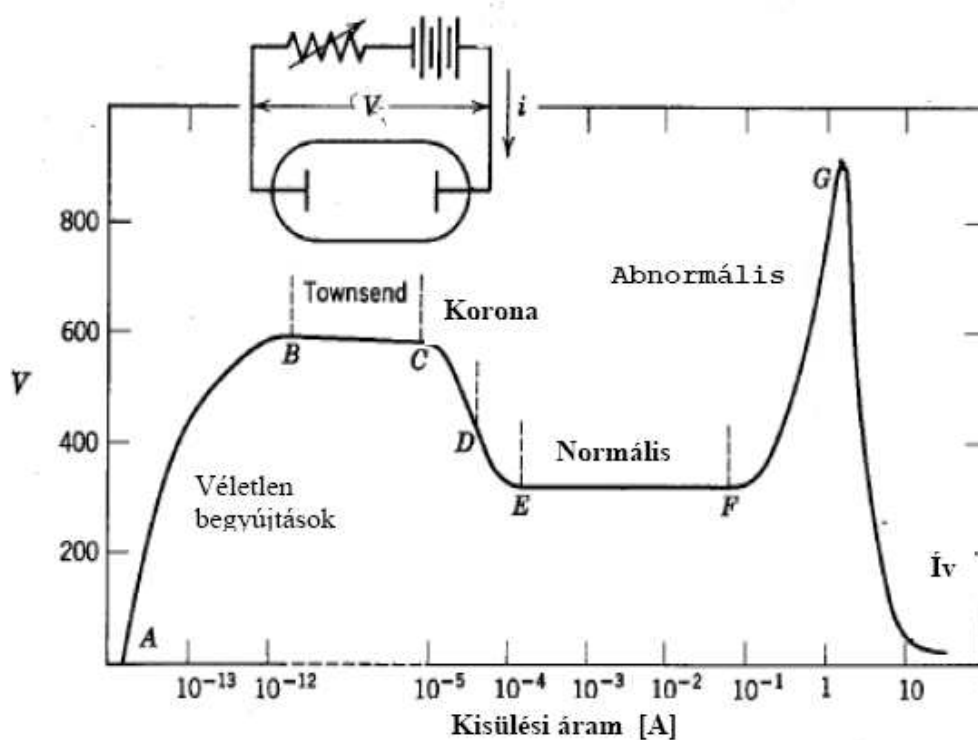
A (8) egyenletet a ködfény kisülések egyik hasonlósági törvényének szokták nevezni.

Adott nyomáson, ha a kisülés nem fedi le a teljes katódfelületet, akkor az I kisülési áram növelésekor a kisülés által beborított katódfelület nagysága úgy nő, hogy a j_c katódos áramsűrűség állandó marad. A (8) egyenlet szerint, ha $j_c = \text{állandó}$, akkor az U_{cf} katódosítás is állandó. Mivel a kisülésen eső feszültség U égési feszültség legnagyobb része a katódosítás (a pozitív oszlopon eső feszültség kisebb, sőt sokkal kisebb is lehet, mint az U_{cf}), ezért jó közelítéssel mondhatjuk, hogy ekkor $U = \text{állandó}$. Ez a normális típusú ködfény kisülés, amely a 3. ábra EF szakaszának felel meg.

Ha azonban egy rögzített nyomáson a kisülés lefedi a teljes katódfelületet, akkor az I kisülési áram növelése a j_c katódos áramsűrűség, és (8) egyenlet szerint az U_{cf} növekedését eredményezi. Ez az abnormális típusú ködfény kisülés, amit a 3. ábra FG szakasza jelöl.

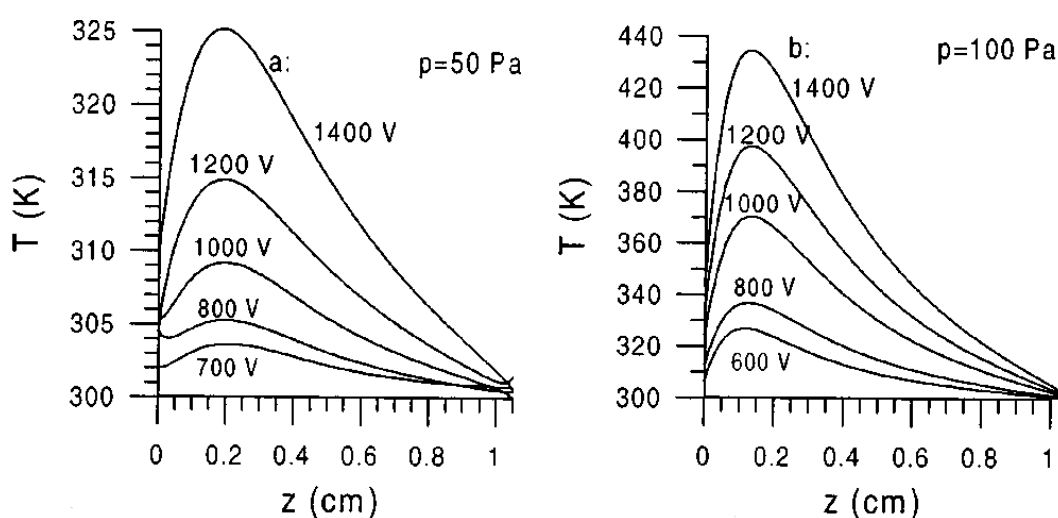
A gázhőmérséklet a katód sötéttérben a legmagasabb, a negatív fényben csökken, a Faraday sötéttérben elér egy minimumot, majd a pozitív oszlopban valamivel nagyobb állandó értékű lesz. Ez az eloszlás megfelel annak, hogy a kisülésbe táplált elektromos teljesítmény legnagyobb részét a katód sötéttérben lezajló, önfenntartási folyamatok használják fel. Az itt disszipálódott energia nemcsak a gáz, hanem a katód hőmérsékletét is emeli [4].

dc_33_10



3. ábra: Egyenáramú ködfény kisülés égési feszültsége a kisülési áram függvényében [5].

Bogaerts és munkatársai egyenáramú, réz-argon kisülésben a T_0 gáz hőmérséklet eloszlását a katódtól mért távolság függvényében Monte-Carlo módszerrel modellezték. A $p=0,5-1$ mbar nyomásértékeken kapott eredményeiket mutatja a 4. ábra [6].



4. ábra: A gáz hőmérséklet eloszlások különböző nyomások és égési feszültségek esetén, a katódtól mért távolság függvényében. A katódnál és az anódnál a $T_0=300$ K [6].

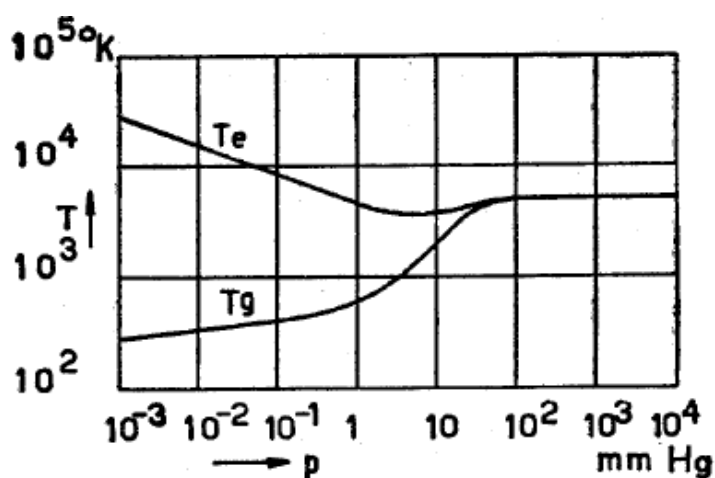
1.2. Atmoszférikus nyomású, fémelektródos ködfény kisülések

1.2.1. Általános jellemzők:

A ködfény kisülés főbb jellemzői közötti összefüggést leíró (8) egyenletről az irodalom nem említi meg, hogy ez nagy nyomásokra nem érvényes [1,2]. Csak G. Francis írta le, hogy a (8) egyenlet alakja a magas gázhőmérséklet miatt esetleg megváltozhat [4].

Az (1) összefüggés alapján, atmoszférikus nyomáson a negatív zónák hossza jelentősen lerövidül. Emiatt ezek szabad szemmel alig, vagy egyáltalán nem megkülönböztethetők [1,2,4].

Atmoszférikus nyomáson a T_g gáz és T_e elektronhőmérséklet egymással egyenlővé válik $T_e = T_g$ [7,8,9]. Ez jelentős eltérés az alacsony nyomású esethez képest, ahol általában $T_e \gg T_g$. Egy adott kisülési áramot tekintve, alacsony nyomáson, ahol a gáZRészecskék sűrűsége kicsi, az adott áramhoz tartozó töltések létrehozása nagy számú ütközéses ionizációt igényel. Az ehhez szükséges, nagy energiát az elektronok a nagy közepes szabad úthosszon az elektromos tértől nyerik. Ezért az elektronok kT_e átlagos energiája és így a T_e elektronhőmérséklet nagy. Másrészt, az elektronok és a semleges gáZRészecskék közötti rugalmas ütközések száma kicsi, így a T_g gázhőmérséklet alacsony. A nyomás növelésével a gáZRészecskék száma nő, emiatt az adott számú töltéshordozó keltéséhez szükséges ionizációs ütközések száma és az elektronok átlagos energiája csökken, tehát a T_e is csökken. Ugyanakkor, az elektronok és a semleges gáZRészecskék közötti rugalmas ütközések száma megnő, ez pedig a T_g emelkedéséhez vezet. Az atmoszférikus nyomást elérve, a két hőmérséklet egymással egyenlő lesz, azaz $T_e = T_g$ [7,8,9] (5. ábra).



5. ábra: A T_e elektron és a T_g gázhőmérséklet a gáznyomás függvényében [7].

dc_33_10

1.2.2. Kísérleti eredmények:

Már a múlt század első harmadában készítettek atmoszférikus nyomású ködfény kisülést fémelektrodák között.

Fan [10] vízzel hűtött rézelektrodák között, atmoszférikus nyomású levegőben és H_2 gázban, egyenáramú ködfény kisülést működtetett.

A 6. ábra mutatja be az 1 atm nyomású hidrogéngázban létrejött ködfény kisülés képét. Az alsó rézelektroda a katód, az erre ráhúzódtott fényes foltot negatív fénynek nevezi, ezt követi a pozitív oszlop. A felső elektroda az anód, ezen jelenik meg az anódfény. Az elektródatávolság 3 mm.

Ugyanilyen jellegű kisülést figyelt meg az atmoszférikus nyomású levegőben is.

Levegőben, $p=1$ atm nyomáson, 1 mm elektródatávolság esetén, a normális típusú ködfény kisülést az $I=0,2-0,6$ A tartományban figyelte meg. Ebben az esetben az égési feszültség $U=380$ V=állandó és a katódos áramsűrűség $j_c=13$ A/cm²=állandó. Ez utóbbi alapján, a katódfolt átmérője 1,4-2,4 mm.



6. ábra: Vízzel hűtött rézelektrodák között $p=1$ atm nyomású H_2 gázban működő egyenáramú ködfény kisülés képe, elektródatávolság 3 mm, kisülési áram: $I=0,25$ A [10].

Az 1 atm nyomású H_2 gázban normális típusú ködfény kisülést kapott az $I=0,2-2$ A áramtartományban, ahol $U=400-410$ =állandó és $j_c=7$ A/cm²=állandó. Ez utóbbiból számítva, a katódfolt átmérője 1,4-6 mm.

Gambling és Edels $p=1$ atm nyomású levegőben, síkfelületű réz és wolframelektrodák között működő, egyenáramú ködfény kisülést vizsgáltak [11]. Az 1,2 mm elektródatávolság esetén kapott kisülésük képe a 6. ábrán lévővel azonos.

Rézkatód és rézanód esetében az égési feszültséget mérték az elektródatávolság függvényében. A zérus elektródatávolságra extrapolált égési feszültség alapján határozták meg a katódesést

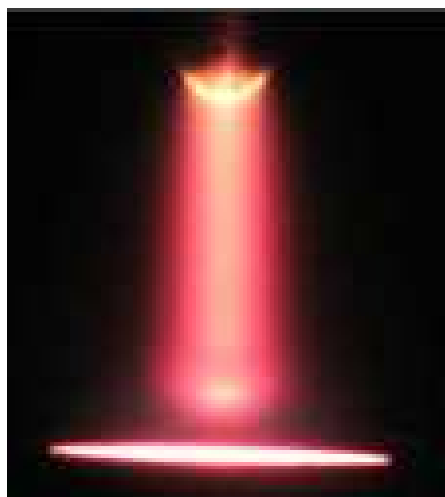
dc_33_10

($U_{cf}=285$ V). Normális típusú viselkedést kaptak az $I=0,1-0,5$ A kisülési áramtartományban, ahol $U=400$ V=állandó.

Wolframkatódot és anódot alkalmazva $U_{cf}=325$ V értéket kaptak. A többi eredményük a rézelektrodáknál megfigyelttel azonos volt.

Edels és Gambling vízhűtéses rézkatód és rézanód között, 1atm nyomású H_2 gázban létrehozott egyenáramú ködfény kisülésben az elektronhőmérsékleteket vizsgálta [12]. Az egész kisülést leképezték a monokromátor belépő részére, és mérték a $H_\alpha=656,28$ nm, $H_\beta=486,13$ nm és a $H_\gamma=434,05$ nm Balmer-vonalak intenzitásait. A H_α és a H_β mért intenzitásarányából a $T_{e,\alpha\beta}$, a H_β és a H_γ mért intenzitásarányából pedig a $T_{e,\beta\gamma}$ elektronhőmérsékletet határozták meg. A fentiek miatt a kapott T_e értékeik az egész kisülésre integrált értékeknek tekintendők. Eredményeik szerint, ha $I=0,1$ A akkor $T_{e,\alpha\beta}\approx 5200$ K és $T_{e,\beta\gamma}\approx 3400$ K, míg $I=1,5$ a esetében $T_{e,\alpha\beta}\approx 4000$ K és $T_{e,\beta\gamma}\approx 2900$ K.

Arkhipenko és munkatársai [13] vízzel hűtött, 36 mm átmérőjű, síkfelületű, rézkatód és 6 mm átmérőjű, a végén kissé lekerekített wolfram anódrúd között, áramló He gázban (áramlási sebesség kisebb, mint 1 l/min) egyenáramú, atmoszférikus ködfény kisülést hoztak létre. Az elektródatávolság 0,5-10 mm között változott. Az alkalmazott He gázban a H_2 , N_2 , O_2 , Ar, CO_2 , CO, Ne, H_2O gázok koncentrációja nem haladta meg a 0,02%-ot. A 10 mm elektródatávolság és $I=1$ A kisülési áram esetén kapott kisülés képe az 7. ábrán látható. A rézkatódon (alsó elektródán) megjelenik a katódfolt, fölötté a katód sötéttér látható. Ezt követi a negatív fény, majd a pozitív oszlop és a W-anódon az anódfény.



7. ábra: Áramló He gázban, atmoszférikus nyomáson, vízhűtött rézkatód (alul) és W-anód között működő egyenáramú ködfény kisülés fényképe. Elektródatávolság 10 mm, kisülési áram $I=1$ mA, expozíciós idő 0,01 s [13].

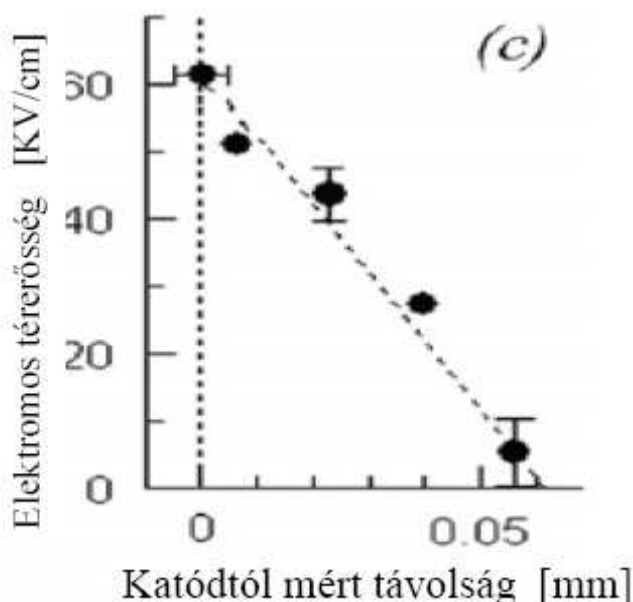
dc_33_10

Ha az elektródatávolság 1 mm, akkor a normális ködfény kisülés tartománya az $I=0,01-1$ A, az égési feszültség $U=250$ V=állandó, míg 2,4 és 8 mm elektródatávolságok esetén a normális kisülés tartománya $I=2,2-4,6$ A, és $U=210$ V=állandó illetve $U=230$ V=állandó.

10 mm elektródatávolság mellett, az $I=10^{-3}-10$ A kisülési áramtartományban $j_c=2,3$ A/cm²=állandó katódos áramsűrűséget határoztak meg.

Az emittált H_{β} -486,1 nm vonal Stark-szélesedése alapján, $I=1$ A kisülési áram mellett, meghatározták az elektromos térerősséget a katódtól mért távolság függvényében (8. ábra). A 8. ábra szerint az elektromos térerősség a katódnál $E_c=60$ KV/cm= 6×10^6 V/m. Az elektromos térerősség a katód sötéttérben lineárisan változik. Ez egyezik az alacsony nyomásra vonatkozó irodalommal [1,2].

Az (1) egyenletnek megfelelően, a katód sötéttér hossza pedig kicsi, $d \approx 0,06$ mm= 6×10^{-5} m.



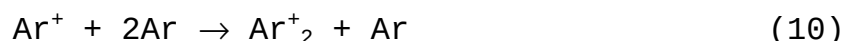
8. ábra: Atmoszférikus nyomású, áramló He gázban működő, egyenáramú ködfény kisülésben, rézkatód esetén, $I=1$ A kisülési áram mellett, az elektromos térerősség a katódtól mért távolság függvényében [13].

Massey vizsgálatai szerint [14], a $p \geq 300-400$ torr nyomású argon gázban az argon molekulaionok a kisülésbeli pozitív ionok. Ezek két lépésben keletkeznek, először az argon atomok elektronütközéssel ionizálódnak:



dc_33_10

A keletkezett argonionok és argonatomok közötti háromtest ütközés pedig argon-molekulaionokat hoz létre:



A kisülésben az Ar_2^+ molekulaionok fő veszteségi folyamata az, hogy lassú elektronokkal ütközve, semleges részecskékre (atomokra) esnek szét. Ez a folyamat a disszociatív rekombináció [1,14,15]:



Ez a disszociatív rekombináció egy $(\text{AB})^+$ típusú molekulaionra is érvényes [14,15]:

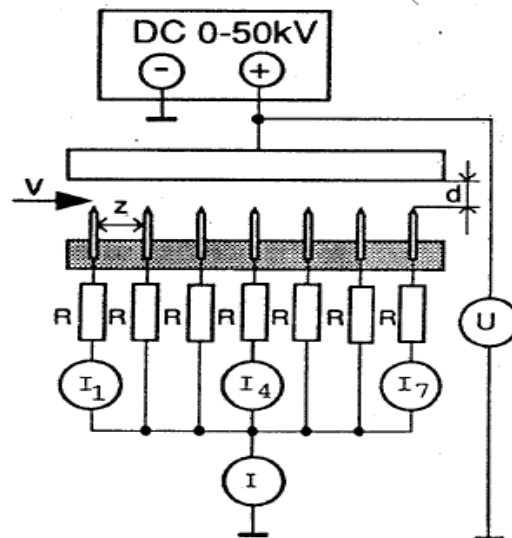


Ichikawa és Teii szerint [16] nagy nyomású He gázban a He_2^+ molekulaionok a pozitív ionok, ezek a (9) és (10) reakciókkal egyező módon jönnek létre.

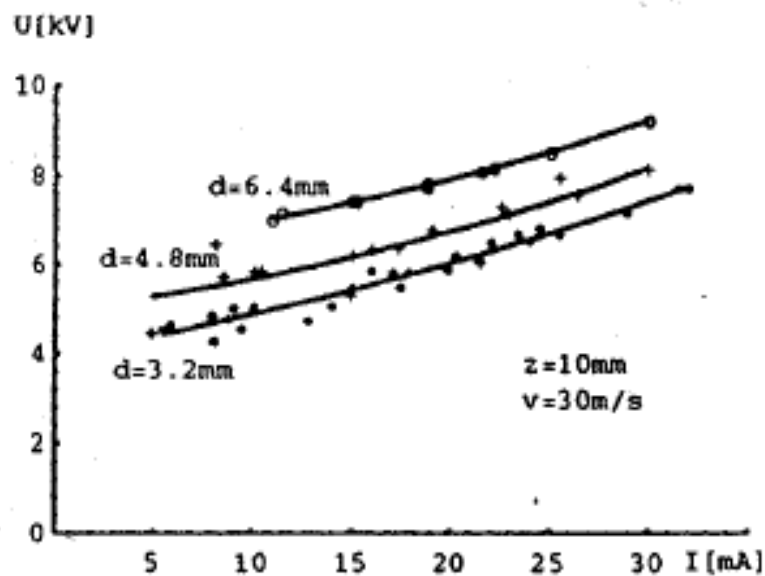
Az eddig bemutatott atmoszférikus nyomású kisülések méretei kicsik voltak. Stabil, nagyobb méretű, atmoszférikus nyomású kisülés kialakításának egyik lehetséges módja a 9. ábrán látható [17]. Itt az anód hosszabb, sík fémfelület, felette, egymástól megfelelő távolságban helyezkednek el a tűkatódok. Lényegében, sorban egymás mellett elhelyezkedő kisülésekből alakítottak ki egy nagyobb kisülést. A 9. ábrabeli kisülés különböző anód-tűkatód távolságoknál mért égési feszültség-kisülési áram jelleggörbéi a normális-abnormális típusú viselkedés közötti átmeneti viselkedésre utalnak (10. ábra).

Természetesen az előbbi kétdimenziós elrendezés három dimenzióban is elkészíthető, így nagyobb méret érhető el. Ezt használják az atmoszférikus nyomáson működő gázlézerek kisülési csöveiben is [18].

dc_33_10



9. ábra: Áramló levegőben, atmoszférikus nyomáson működő egyenáramú ködfény kisülés elrendezése, d az anód és a tűkatódok közötti távolság, $z=10$ mm az egyes tűkatódok egymástól való távolsága, v a levegő áramlás iránya, $R=1\text{ M}\Omega$ soros ellenállások [17].



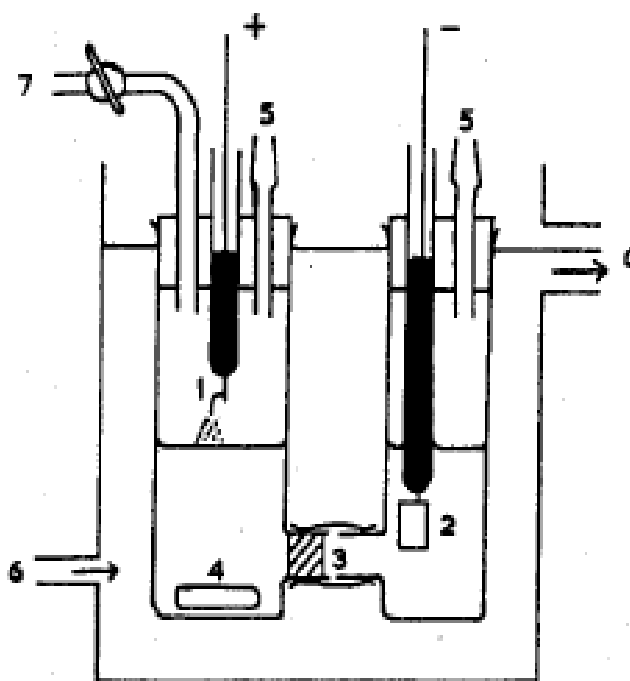
10. ábra: Az előző ábrán bemutatott kisülés égési feszültsége a kisülési áram függvényében, különböző anód-katód közötti távolságoknál (d), a levegő áramlási sebessége 30 m/s , tűkatódok egymástól való távolsága $z=10\text{ mm}$ [17].

1.3. Ködfény kisüléses elektrolízis (Glow Discharge Electrolysis=GDE)

Az elektrokémiában jól ismert, ködfény kisüléses elektrolízist (GDE) *Gubkin* vezette be a XIX. század végén [19]. A GDE kísérletekben, fémsó savas oldata a katód, ennek felszíne felett néhány mm távolságban helyezkedik el a fémanód. Ezen elektródák között, alacsony és közepes ($p=25-125$ torr) nyomáson, egyenáramú kisülést hoztak létre.

A GDE kísérletekben elsősorban azt vizsgálták, hogy a plazma-anódban keletkezett pozitív ionok az elektrolitba csapódva, az elektrolitban (oldatban) milyen oxidációs és redukciós folyamatokat indítottak el.

A múlt század ötvenes-hetvenes éveiben, *Hickling* és munkatársai tanulmányozták legrészletesebben a GDE jelenséget [20-24]. A 11. ábra mutatja be az általuk használt mérőcellát.



11. ábra: A ködfény kisüléses elektrolízis mérőcellája.

(1): plazma-anód, (2):katód, (3):szűrő, (4):mágneses keverő, (5):csatlakozás a vákuumrendszerhez, (6):vízhűtés, (7):csatlakozás a gáztartályhoz [20-23].

dc_33_10

A mérőcella H-alakú, az anód és a katódrész egy-egy hengeres üvegcső, melyeket egy szűrő választ el egymástól. Ez a szűrő megakadályozza, hogy az anódnál ill. a katódnál lévő oldatok összekeveredjenek. Az 13. ábrabeli kísérleti elrendezésre rendszeresen a plazma-anód elnevezést használják, ami fizikailag nem pontos, de ezzel utalnak arra, hogy az oldatba csapódó pozitív ionokat az oldat felett kialakított egyenáramú kisüléssel állítják elő. A valódi anód egy Pt-szál, amelyet egy keskeny üvegcsőben lévő wolframrúdhoz csatlakoztattak. Az oldatba merülő katód egy Pt-lemez. Folyadékként, fém sók savas oldatait alkalmazták.

Vizsgálataikat a $p=25-125$ torr nyomástartományban végezték el. Az ELCAD megértéséhez szükséges fontosabb eredményeik a következők:

I. A $p=25-125$ torr nyomástartományban és az $I=25-100$ mA kisülési áramtartományban ködfény kisülést hoztak létre. Az égési feszültség-elektrodatávolság görbe zérus elektrodatávolságra extrapolálásával, $U_{cf} \approx 410-470$ V katódesést kaptak. Ennek értéke a gáznyomástól független volt.

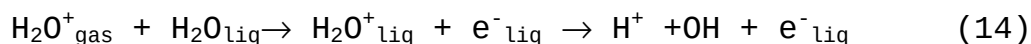
II. A katódos áramsűrűség nyomásfüggésére azt kapták, hogy

$$j_c = 0,0156 \cdot \sqrt{p} \quad (13)$$

Ez jelentősen különbözik a klasszikus, fémkatódos ködfény kisülésekre vonatkozó $j_c = \text{állandó} \cdot p^2$ (8) hasonlósági törvénytől. Ennek okait nem vizsgálták.

III. Mivel vizes oldatok a katódok, a katódporlás miatt, a kisülés az alkalmazott $p=25-125$ torr nyomástartományban telített vízgőzben működik. (Ugyanis, a katódporlás révén jelentős mennyiségű vízcsepecske áramlik ki az oldatkatódból. Ez csak akkor mehet végbe, ha a kiáramlás helyén uralkodó nyomás nagyobb, mint a környezeté). Tömegspektrométerrel azt mérték, hogy, a telített vízgőzben a H_2O^+ molekulaionok a pozitív ionok.

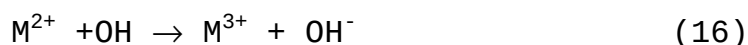
IV. A kisülési plazmában keletkezett és az oldatkatódba csapódó $H_2O^+_{gas}$ ionok a vízmolekulákkal ütközve, azokat ionizálják, $H_2O^+_{liq}$ ionokat és e^-_{liq} elektronokat keltve az oldatban. A sorozatos ütközések miatt, azonban a $H_2O^+_{liq}$ ionok bomlanak, így H^+ ionok és OH gyökök keletkeznek:



A (14) reakcióval létrejött OH gyökök pedig képesek H_2O_2 (hidrogénperoxid) molekulává egyesülni:



A (15) reakció által létrehozott OH és H_2O_2 az oldatbeli fémionokat oxidálják:



illetve:



A (16) és (17) reakciók oxidációs termékeit és azok mennyiségét titrálással határozták meg. A Faraday-törvény által előírthoz képest, (2-15)-ször nagyobb mennyiségű oxidációs termékeket kaptak. Úgy vélték, hogy ezt, a kisülés során, az oldatbeli katódnál megfigyelt, jelentős mértékű hidrogénfejlődés egyensúlyozza ki.

V. A $p=25-125$ torr nyomástartományban, a kisülés által kibocsájtott színek csak az OH sávokat és H -vonalakat tartalmazta. 1 atm nyomáson észlelték, hogy a kisülés színe az oldatbeli fémtől függ. Ezt csak mint egy érdekességet közölték, tovább nem vizsgálták, mivel a kísérletek célja az oldatbeli redox folyamatok tanulmányozása volt. Ugyanezt figyelték meg *Gaysin* és munkatársai is [25].

A következőben részben ismertetem a Cserfalvi által, az ELCAD esetére kidolgozott, folyadékkatódból történő elektronkilépés modelljét. Ez feltétlenül szükséges az ELCAD működésének megértéséhez.

1.4. Elektron kilépés a savazott folyadékkatódból: Cserfalvi-féle módosított Hart-Anbar körfolyamat [26]

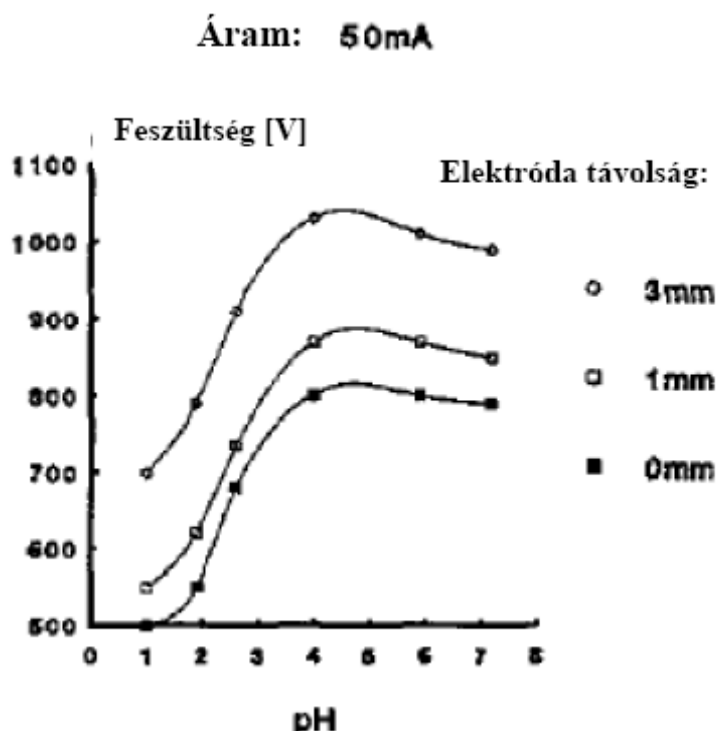
Az ELCAD esetében Cserfalvi mérése (12. ábra) szerint, ha az oldat $pH < 3-4$ akkor, a pH csökkentésével a kisülés égési feszültsége és az U_{cf} katódesés egyre kisebb lesz. Mivel a pH változás csak az oldat összetételét módosítja, ezért ez a megfigyelés a (4) egyenlet alapján úgy értelmezhető, hogy a $pH < 3-4$ esetekben a pH csökkenése a γ szekunder elektronemisszió együttható értékét csökkenti.

A kérdés csak az, hogy a katódba csapódó pozitív ionok hatására hogyan lépnek ki az elektronok a folyadékkatódból. A szabad elektronokkal rendelkező fémkatódokra a válasz ismert. De egy folyadékban, alapesetben, nincsenek szabad elektronok. Ezért, jogos a kérdés, hogy egy folyadékkatód esetében hogyan történik a szekunder elektronok emissziója.

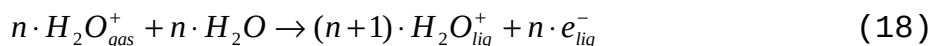
Hickling és munkatársai GDE vizsgálatai szerint, a kisülésben keletkezett és az oldatkatódba csapódó pozitív ionok a vízben a (14) reakciósorozatot indítják el. Így a vízben $H_2O^+_{liq}$ ionizált vízmolekulák és e^-_{liq} szolvatált elektronok keletkeznek. Azonban a vízben lezajló, további ütközéses reakciók miatt a $H_2O^+_{liq}$

dc_33_10

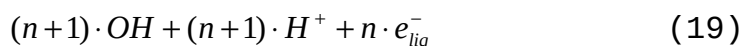
bomlik: H^+ protonok(H_3O^+ hidratált protonok), OH gyökök és H_2O_2 (hidrogénperoxid) keletkeznek. Tehát, n darab $H_2O^+_{gas}$ ion vízbe csapódásakor a következő reakciósorozat megy végbe a vízben:



12. ábra: Az ELCAD égési feszültsége az oldat pH függvényében, különböző elektródatávolságoknál. A zérus elektródatávolságra extrapolált égési feszültségértékek az U_{cf} katódosítás oldat pH értéktől való függését adják meg ($I=50\text{ mA}$) [26].



$\Downarrow$

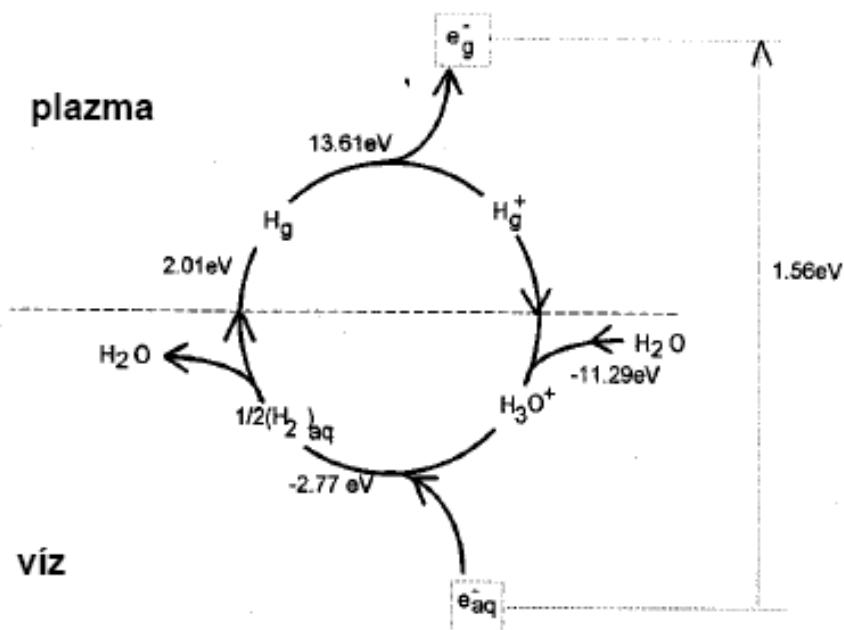


$\Downarrow$



Az oldatban, a (18)-(20) reakciók révén keltett e^-_{liq} szolvatált elektronok élettartama igen rövid (0,23 ms), mert a H_3O^+ hidratált protonok igen gyorsan befogják őket, így semleges H-atom képződik. A semleges H-atom igen könnyen a folyadékfelszínre diffundál. A gázfázisba kilépve, ott ütközéses

ionizáció révén H_{gas}^+ pozitív ionra és e_{gas}^- elektronra bomlik. Ez az úgynevezett Hart-Anbar -féle körfolyamat [28] (13. ábra).



13. ábra: Hart-Anbar körfolyamat: Ionizáló bombázás hatására történő elektron kilépés a vízből [28].

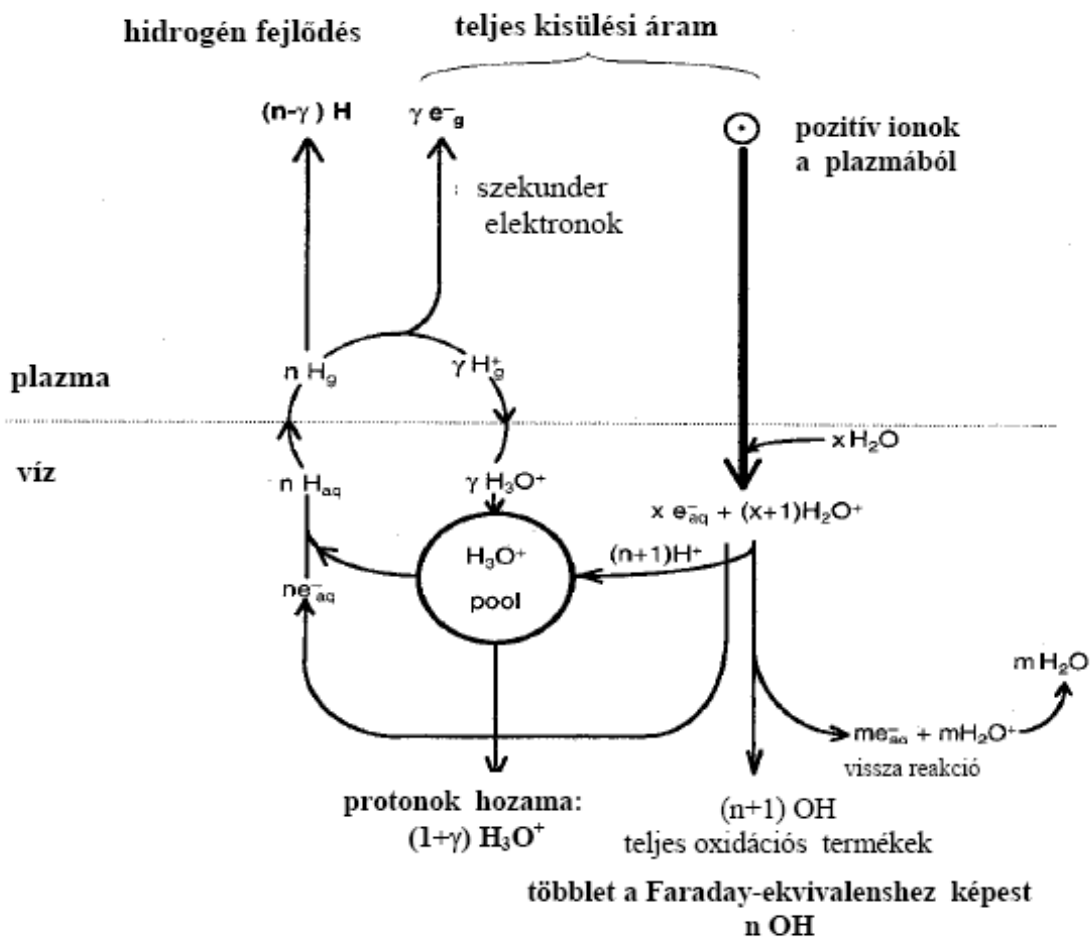
A Hart-Anbar körfolyamatban az elektron vízből való kiléptetése csak $1,56\text{ eV}$ energiát igényel, míg a hagyományos, (fotongerjesztés hatására történő elektronemisszió) folyamathoz $6,5\text{ eV}$ energia szükséges [29]. A Hart-Anbar körfolyamat tehát egy kémiai alagúteffektus. Ez azonban, csak tiszta víz esetére érvényes, és a ciklusban fellépő visszafelé történő reakciók miatt igen nagy a körfolyamat vesztesége, a körfolyamat hatásfoka kicsi, azaz kevés a vízből kilépő elektronok száma.

Az ELCAD működése során, azonban a katódnál erős hidrogén fejlődés lép fel, amit a Hart-Anbar ciklus nem tartalmaz. A Cserfalvi által módosított Hart-Anbar körfolyamat már kezeli ezt és azt is, hogy a vizes oldat savazott. A savazott oldat egy nagy protonfürdőnek tekinthető, amely a $H_2O_{\text{liq}}^+$ bomlásából származó H_{liq}^+ , valamint a gázfázisban keletkezett, és az oldatba csapódott H_{gas}^+ protonokat tartalmazza.

Egy darab katódra csapódó H_2O^+ ion a vízben x darab $H_2O_{\text{liq}}^+$ iont és x darab e_{liq}^- elektront kelt. Ezek közül, azonban m darab visszaegyesül vízzé, ezért a további, (19) és (20) reakciókban csak $(n+1)$ darab részecske vesz részt ($x=m+n$). Végül n darab semleges H-atom lép ki az oldatból, ebből pedig csak γ darab H_{gas}^+ és e_{gas}^- keletkezik, míg $(n-\gamma)$ darab semleges H-atom, az

illékonyasága miatt megszökik, elhagyja a körfolyamatot: $\gamma \ll n$ (14. ábra).

A körfolyamat során γ darab elektron hagyja el az oldatot, γ a szekunder elektronemisszió együtthatója.



14. ábra: A Cserfalvi által módosított Hart-Anbar körfolyamat, 1 db oldatkatódba csapódó részecske $x=m+n$ db terméket hoz létre, $\gamma \ll n$ [26].

A Cserfalvi által módosított körfolyamatban lévő protonfürdő jelentősen javítja a hatásfokot. A protonfürdőben lévő igen nagy számú H_3O^+ igen gyorsan befogja az oldatban keletkezett szolvatált elektronokat. Így a visszafelé irányuló reakciók mértékét jelentősen csökkenti, a körfolyamatot eltolja a hidrogénképződés és ezen keresztül az elektronkilépés irányába. Az elektronkilépés hatásfoka az eredeti Hart-Anbar körfolyamathoz képest nagy mértékben nő.

Cserfalvi, a GDE kísérleti eredményei, a termékanalízis alapján, a kisülés önfenntartási feltétele figyelembe vételével,

dc_33_10

a $\text{pH}<3-4$ tartományban a γ szekunder elektronemissziós együttható oldat pH értékétől való függését a

$$\gamma = 0,526 \cdot \sqrt{a_{H^+}} \quad (21)$$

egyenlettel adta meg, ahol a_{H^+} az oldatbeli protonaktivitás.

A $\text{pH}>3-4$ tartományban pedig megállapította, hogy:

$$\gamma = \text{állandó} \quad (22)$$

A γ szekunder elektronemissziós együttható azonban nemcsak az oldat pH -tól, hanem az oldatba csapódó pozitív ionok kinetikus energiájától is függ [1,2,4].

A (4) egyenlet és a (21), (22) kifejezések segítségével magyarázható az U_{cf} katódosítás oldat pH -tól való függése. Ha $\text{pH}<3-4$, a pH csökkenése (oldat savazásának növelése) növeli az a_{H^+} és így, a γ szekunder elektronemissziós együttható értékét. Emiatt a katódosítás csökken. A savazás növelésének hatására az egy becsapódó részecske által az oldatból kilépő elektronok száma nő, a katód sötétterében ugyanannyi töltéshordozó előállításához kevesebb ütközéses ionizáció, kisebb átlagos elektronenergia szükséges. Ezért az U_{cf} értéke csökken.

Cserfalvi meghatározta a szekunder elektronemisszió értékét $I=80$ mA kisülési áram és $\text{pH}=1,7$ esetében [26]:

$$\gamma = 0,07 \quad (23)$$

Hart-Anbar [28] szerint, az elektronbefogás és a visszafelé történő reakció aránya $(n/m)=0,77$. A GDE kísérletek szerint $n=6$, ha $\text{pH}=1,7$ [20]. A vízben a H_2O molekula ionizációs energiája $6,5$ eV [29]. Egy becsapódó részecske $x=m+n=n+(n/0,77)=13,8$ darab töltéspárt kelt a vízben, az ehhez szükséges energia pedig $x \cdot 13,8$ eV $=90$ eV. Így Cserfalvi meghatározása szerint, az oldatkatódba becsapódó ion energiája [26]:

$$E_{ion} = 90 \text{ eV} \quad (24)$$

ÖSSZEFOGLALÁS:

Az alacsony nyomású, egyenáramú, fémelektrodos ködfény kisülés alapvető működési mechanizmusa a következő. A katódra csapódó pozitív ionok hatására elektronok lépnek ki a katódból (szekunder elektronemisszió), ezek a katód sötétterében megfelelő energiát nyerve a tértől, ütközéses ionizációkkal újabb töltéseket gyártanak le. A kisülés alapvető jellemzői közötti összefüggéseket az (1) és (8) egyenletek írják le.

dc_33_10

Fémelektrodák között, atmoszférikus nyomáson is létrehozható egyenáramú, normális típusú ködfény kisülés. Az (1) egyenlet alapján, ennek a mérete kicsi. Jellemző adatok: katód sötéttér hossza $d \approx 6 \times 10^{-5}$ m, a katódnál az elektromos tér $E_c = 6 \times 10^6$ V/m.

Az irodalom nem utal az alacsony nyomású kisüléstől eltérő működési mechanizmusra és arra sem, hogy a (8) egyenlet nem érvényes.

Ugyanakkor, az irodalom szerint közepes és annál nagyobb nyomásokon, még a nemesgázokban is a molekulaionok a pozitív ionok. Ezek fő vesztesége a (11) és (12) reakciókkal lezajló disszociatív rekombinációjuk.

A gáz és az elektronhőmérsékletre atmoszférikus nyomáson érvényes a $T_e = T_g$.

A GDE kísérletek ELCAD szempontjából legfontosabb eredményei a következők. A kisülés telített vízgőzben működik, a kisülésből az oldatba csapódó pozitív H_2O^+ ionok hatására az oldatban protonok és elektronok keletkeznek, az U_{cf} katódosítás nagysága a gáznyomástól független, és a katódos áramsűrűség nyomás függése $j_c = 0,0156 \cdot \sqrt{p}$ alakú, ami jelentősen eltér a klasszikus (8) egyenlettől.

A savas oldatból történő elektronkilépés Cserfalvi-féle modellje szerint, az ELCAD esetében, a kisülésből az oldatba csapódó pozitív ionok az oldatban, a (18)-(20) reakciók révén, H_3O^+ hidratált protonokat és e^-_{liq} szolvatált elektronokat hoznak létre. A savazás egy oldatbeli protonfürdőt alakít ki, ebben lévő H_3O^+ ionok száma igen nagy. Ez nagyszámú H_3O^+ ion igen gyorsan befogja a szolvatált elektronokat, ezáltal jelentősen csökkenti a visszafelé irányuló reakciók mértékét, viszont növelik a keletkezett, semleges H-atomok számát. Ez utóbbiak kilépnek az oldatból és a gázfázisban ütközéssel ionizálódnak. Ennek során keletkező H^+ ionokat az elektromos tér visszalöki az oldatba, az elektront pedig a tér gyorsítja, amely ezután a katód sötéttérben ütközéses ionizációt hoz létre. Ennek alapján, a pH csökkentése (savazás növelése) megnöveli a kilépett elektronok számát (γ nő), így a kisülés fenntartásához kevesebb energia szükséges, ezért az U_{cf} csökken.

1.5. Célok

A gázkisülések fizikájában az elektrolitkatódos, atmoszférikus nyomású ködfény kisülés (ELCAD) teljesen új, eddig még nem tanulmányozott jelenség. A GDE, azaz a ködfény kisülés-anódos elektrolízisre vonatkozó közleményeken kívül, ami a $p=25-125$ torr nyomástartományban, főleg az oldatban lejátszódó folyamatokat vizsgálja, ezzel a kisüléssel foglalkozó irodalom nem található.

A céloom az, hogy megadjam az ELCAD, mint egy különlegesen új kisülés főbb működési jellemzőit (elektromos jellemzők, nyomás, oldat pH) és kiderítsem az ezek közötti összefüggéseket, a működési mechanizmus alapvető folyamatait. Ennek során az alábbi kérdésekre kerestem a válaszokat:

- A kisülés jellege és típusa
- A kisülés önfenntartását megszabó folyamatok

Az ELCAD gyakorlati felhasználása miatt kiemelkedően fontos tisztázni, hogy milyen folyamatok befolyásolják az elektrolitkatódban feloldott fémek kisülés által kibocsájtott színeképvonalainak megjelenését és intenzitásait. Ezért tanulmányozom az ELCAD által emittált fémvonalak intenzitásait

- a nyomás,
- az oldat pH
- a kisülési áram

függvényében. Megvizsgálom az emittált intenzitások eloszlásait a kisülés függőleges tengelye mentén, megállapítom az atomi fémvonalak intenzitásméréseinek optimális helyét.

Az ELCAD plazma különböző részeiben megbecsülöm, és az emittált intenzitások segítségével meg is határozom a kisülésbeli T_e elektron és T_g gázhőmérsékleteket és ezek eloszlásait a kisülés függőleges tengelye mentén. A kapott eredmény alapján, értelmezem a mért intenzitás eloszlásokat.

A króm az egyik legmérgezőbb nehézfém, ami a szennyvizekben előfordul. Azonban, az ELCAD által emittált, atomi rezonáns, ultraibolya és látható tartománybeli krómvonalak intenzitása igen gyenge, gyakorlatilag zérus. Az ELCAD alkalmazásának szempontjából különösen fontos az ezt meghatározó folyamatok kiderítése, és a krómtartalom lehetséges mérésének megadása. Ezért, mindezzel egy külön fejezetben foglalkozom.

2. A KÍSÉRLETEKBEN HASZNÁLT ELCAD MÉRŐCELLÁK

2.1. Nagy keresztmetszetű ELCAD mérőcella

A nagy keresztmetszetű mérőcella az ELCAD szennyvíz nehézfém monitorban használttal azonos [26]. Ezért ez nagy keresztmetszetű, átfolyó rendszerű, öntisztuló jellegű cella. Összeállítási rajza a 15. ábrán látható.

A cella zárt, így az U_{cf} katódesés, a j_c katódos áramsűrűség és az emittált színképvonalak intenzitásai a p nyomás függvényében tanulmányozhatóak.

A kisülés folyamatos működtetéséhez a folyadékot a cellán keresztül áramoltatni kell. Ellenkező esetben, a katódporlás és a katód melegedése miatt a folyadékkatód felszíne és az anód közötti távolság növekedése olyan nagy égési feszültséget igényelhet, amit a tápegység nem bír el, ezért a kisülés kialudhat. Egy perisztaltikus pumpa 8 ml/min áramlási sebességgel áramoltatja az oldatot. A katódként működő folyadékfelszín egy 20 mm átmérőjű üvegcső végén alakul ki. Az innen lefolyó oldat a túlfolyó tartályba kerül. Itt található az oldatba merülő, a tápegység negatív sarkához kapcsolt, rozsdamentes acélrúd. Így a kisülés során, a katódnál jelentkező hidrogénképződés nem zavarja a méréseket.

A folyadék felszíne felett ~3-4 mm távolságban lévő, 3 mm átmérőjű, lekerekített végű wolframrúd az anód. Ennek felső része egy üvegcsőbe illeszkedik, ez védi meg az anódkontaktust és a mechanikai részeket a savaktól, savgőzöktől. Az anódrúd a függőleges tengely mentén finom menettel állítható, az elektródatávolság változtatható.

Az emittált színképvonalak intenzitásainak vizsgálatához, kisülést az egyik optikai ablakban elhelyezett kvarclencsékkel képeztem le a monokromátor (VARIAN AAS6) belépő részére.

Azonban, a perisztaltikus pumpával történő folyadék-áramoltatás miatt a folyadékfelszín függőleges pozíciója nem állandó, hanem lüktető. Azaz az elektródatávolság és így maga a kisülés időben nem állandó. Az emittált intenzitások mérésében ez nem kívánatos zajt okoz.

A mérőcella azért is zárt, mert a működés során keletkező sav és egyéb káros anyagokat tartalmazó gőzöket el kell szívni. A mérést zavaró, a lencséken történő páralecsapódás elkerülése érdekében, a lencsék előtt a levegőt egy kis teljesítményű pumpával átáramoltatni kell.

2.2. Kapilláris elrendezésű ELCAD mérőcella

Az előbbi, nagy keresztmetszetű cella mintatérfogata is nagy. Az analitikában állandó igény a minél kisebb mintatérfogatban, a lehető legkisebb koncentráció kimutatása. Ez alacsonyabb kimutathatósági határt jelent, amihez nagyobb érzékenység szükséges. Ezek elérése érdekében, Cserfalvi kifejlesztette a kapilláris elrendezésű mérőcellát (16. ábra)[27].

Egy 5 mm külső, 1 mm belső átmérőjű, lecsapott végű kapillárison keresztül áramlik az oldat. A kapilláris lecsapott végén alakul ki a folyadékatód felszíne. Itt, a kapilláris felső részén kialakuló „holt mintatérfogat” mindössze csak ~ 15 μl . A cella szintén túlfolyós rendszerű, a kapilláris végéről lefolyt oldat itt is a túlfolyó tartályba kerül. Ez utóbbi tartalmazza a tápegység negatív sarkához kötött Pt-szálat. A hidrogénfejlődés itt is a plazmától elkülönített helyen történik, így a méréseket nem zavarja.

A jobb elektromos érintkezés érdekében, a kapilláris felső végétől ~15 mm távolságban lévő furatban lévő pamutszálak ionos vezetésű elektromos összeköttetést biztosítanak a kapillárisban áramló és a túlfolyó tartályban lévő oldat között.

A kisebb kisülési keresztmetszet miatt, a W-anódszál átmérője a kapilláris cellában csak 1,04 mm. Az anódszál nem kívánatos túlmelegedésének elkerülése érdekében, a vékony W-anódszál egy nagyobb rozsdamentes acéltömbbe (amely ellenáll a kisülés során keletkező savgőzök korróziós hatásainak) illeszkedik. Ez finom menettel a függőleges tengely mentén állítható, azaz az elektródatávolság változtatható.

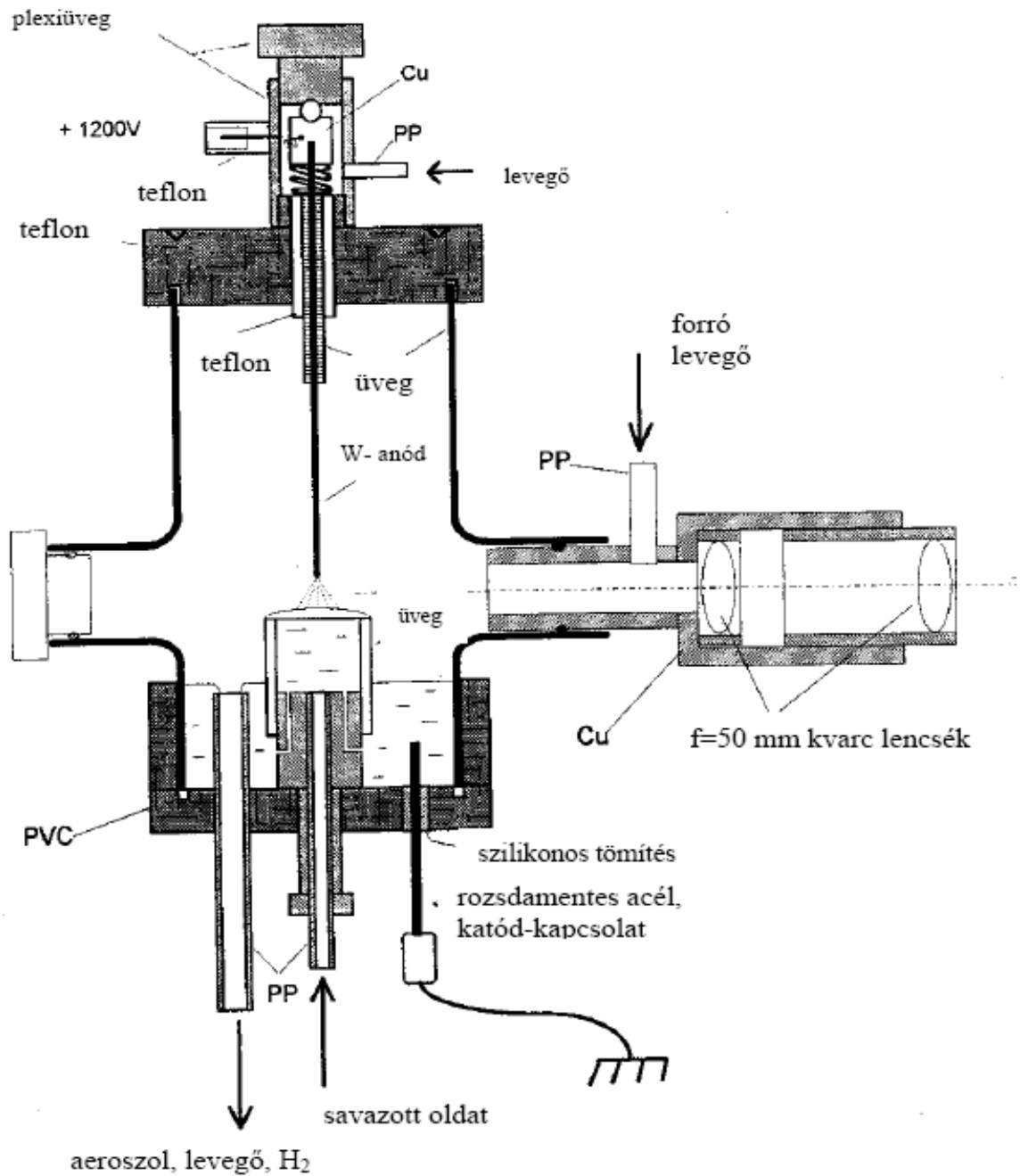
A kapilláris mérőcella esetében az oldatot egy dugattyús, változtatható áramlási sebességű pumpa áramoltatta (COLE-PARMER 74900-00). A nagy keresztmetszetű cellánál használt perisztaltikus pumpával ellentétben, ez egy igen egyenletes, lüktetésmentes folyadékáramlást biztosított. Ennek eredményeként a katódként működő folyadékfelszín függőleges pozíciója időben nem változott, a kisülés igen stabillá vált. Ez igen jelentősen csökkentette az intenzitásmérések zajszintjét.

Mindkét cella esetében, a kisülés gerjesztésére ELCAD típusú (Aqua-Concorde, Budapest gyártmányú), egyenáramú, nagyfeszültségű, áramgenerátoros tápegységet használtam. Ez tartalmazza a kisülés begyújtásához szükséges, 8 kV feszültségű szikragenerátort, a 0,4-10 k Ω között változtatható, soros ellenállásokat. A tápegység maximális feszültsége 1200 V, a kisülési áram pedig 20-120 mA tartományban a kívánt értékre állítható.

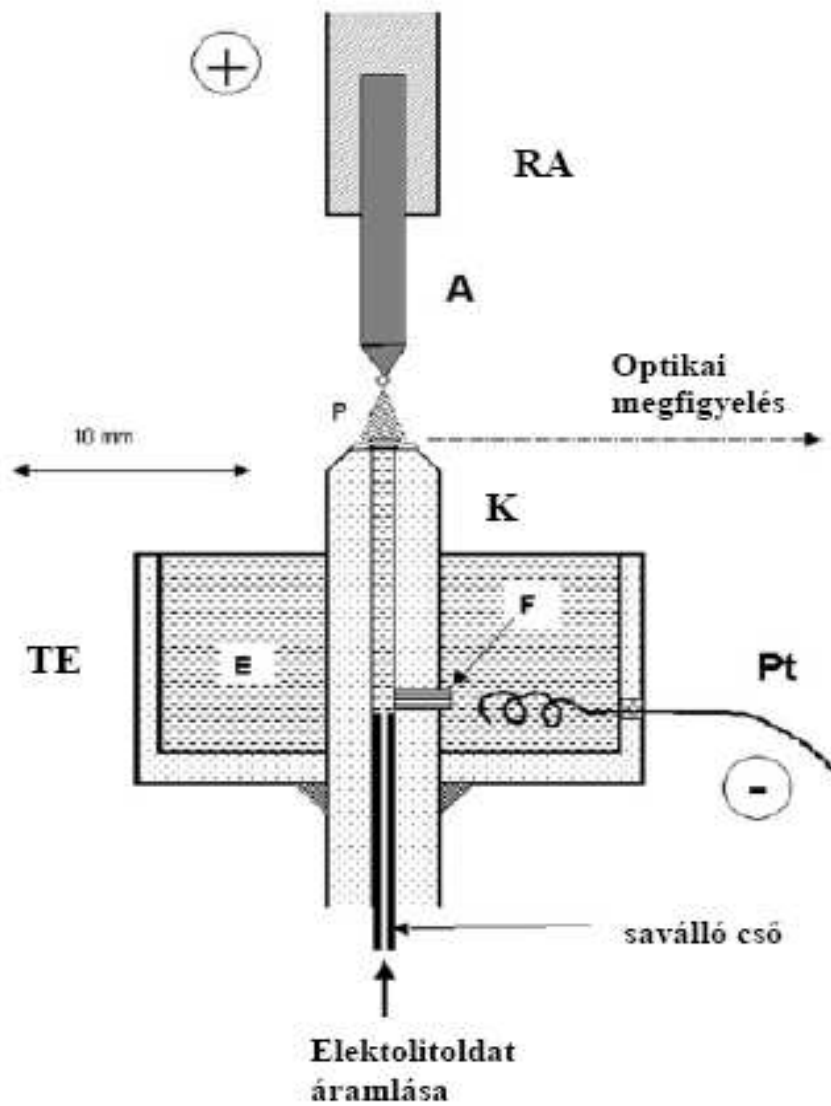
A cellán mért feszültség tartalmazza a folyadékba merülő fémkatód és az oldatfelszín közötti folyadékon eső feszültséget is. Ennek kiküszöbölésére, az oldatba merülő fémkatódhoz egy Pt-szálat csatlakoztattam, és ezt csaknem közvetlenül a folyadék

dc_33_10

felszíne alá vezettem fel. Mivel az így mért és az egész cellán eső feszültség közötti különbség csak ~ 10 V, ezért a továbbiakban, a cellán mért feszültséget tekintettem a kisülés égési feszültségének.



15. ábra: A nagy keresztmetszetű ELCAD cella (PP=polipropilén) [26].



16. ábra: A kapilláris rendszerű, kis keresztmetszetű mérőcella. K: az üvegkapilláris, Pt: platinaszál a nagyfeszültségű tápegység katódjához kötve, F: furat, ionos vezetésű elektromos összeköttetést biztosít a TE túlfolyó edénybeli E elektrolit és a kapillárisban áramló elektrolit között. A: wolfram anódrúd az RA rozsdamentes acéltömbbe illesztve [27].

3. A NAGY KERESZTMETSZETŰ CELLÁVAL VÉGZETT KÍSÉRLETEK

A gázkisülések fizikájában az ELCAD egy teljesen új, eddig nem vizsgált kisülés. Megismeréséhez először a megjelenését, az U égési feszültség és a j_c katódos áramsűrűség I kisülési áramtól való függését vizsgáltam. A katód sötéttérbeli elemi folyamatokat a j_c katódos áramsűrűség nyomásfüggésének mérése alapján határoztam meg. A kisülés által emittált vonalak és sávok intenzitásait a nyomás, oldat pH és az I függvényében mértem, és a kapott eredményekből megadtam az ezeket meghatározó folyamatokat. Ezekhez a kísérletekhez a nagy keresztmetszetű, 15. ábrabeli, mérőcellát használtam.

3.1. A kisülés jellegének és típusának vizsgálata

A kisülés megjelenésének vizsgálatához, CCD kamera (PANASONIC GP-MF 622) és számítógép segítségével elkészítettem a kisülés nagyított képét (17. ábra). A kép alján, közvetlenül a folyadékfelszínen (katódfelszínen) jelenik meg a katódfolt. Felette egy sötétebb réteg, a katód sötéttér helyezkedik el. Ezt követi egy fényes réteg, ez a negatív fény, majd a hosszabb pozitív oszlop. Legfelül, az anódon látható az anódfény. Ez a kisülési szerkezet a ködfény kisülésekre jellemző. Ez a megjelenés egyezik a a rézkatódos, atmoszférikus nyomású He gázban megfigyelttel (8. ábra [13]).

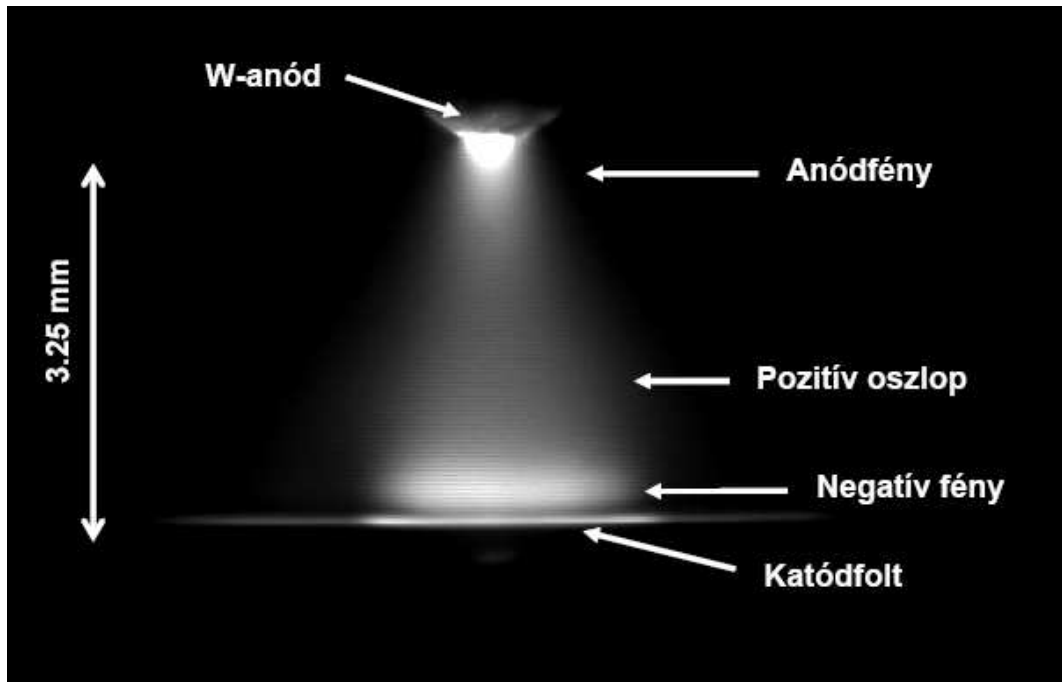
A katódnál lévő E_c térerősség és a folyadékkatód-katód sötéttér határrétegbeli T_0 gázhőmérséklet későbbi megadásához szükséges a d sötéttér hossz ismerete. A wolfram anód átmérőjének ismeretében, megmértem a katód sötéttér hosszát:

$$d = 10^{-4} m \quad (25)$$

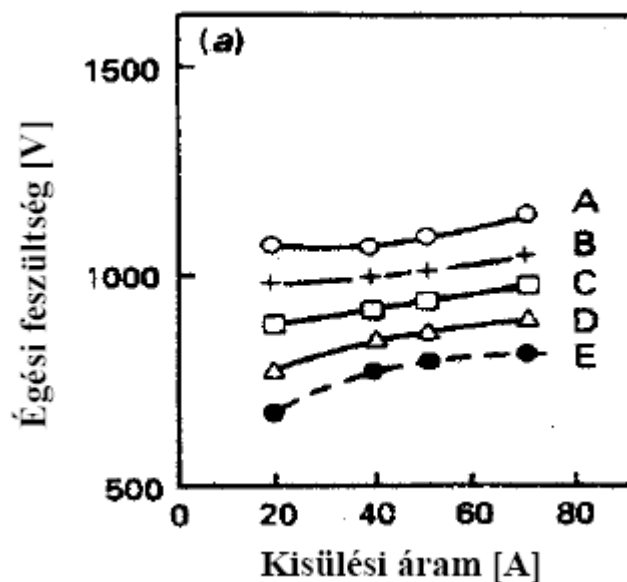
Megfigyeltem, hogy az alkalmazott kisülési áramtól függetlenül, a kisülés által lefedett folyadékkatód felszín jóval kisebb, mint a szabad folyadékfelszín. Ez a normális típusú ködfény kisülésre jellemző. Az irodalom alapján [1-5] azt vártam, hogy adott I áramtartományban az U égési feszültség állandó. Ezért megmértem a kisülés égési feszültségét az áram függvényében, különböző elektródatávolságok mellett. A kapott eredmények szerint, az $I=20-70$ mA áramtartományban nagyobb I -hez nagyobb U tartozik, az U teljes növekedése azonban nem túl nagy (18. ábra). A nagyobb elektródatávolságokhoz hosszabb pozitív oszlop tartozik. Az ezeken eső nagyobb feszültség növeli meg az U értékét. Habár nem kaptam meg egy adott áramtartományban az

dc_33_10

állandó U égési feszültséget, a mért értékek nagysága ködfény jellegű kisülésre jellemzőek.



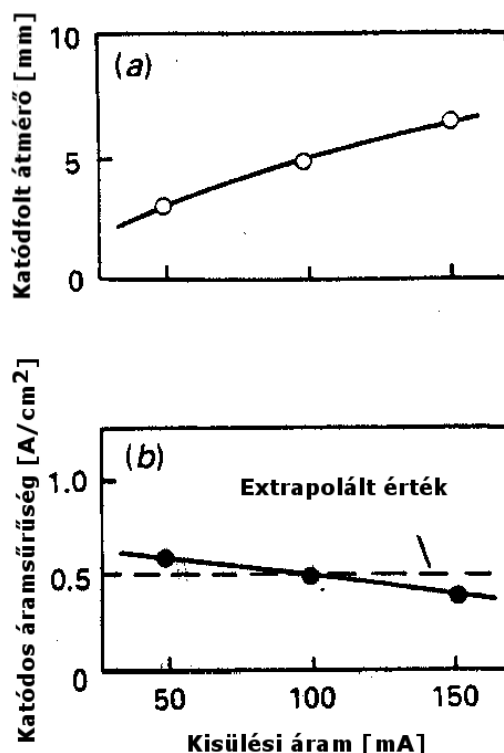
17. ábra: Az ELCAD kisülés nagyított képe. Elektrodatávolság 3,25 mm, oldat pH=1,5.



18. ábra: A nagy keresztmetszetű cella U égési feszültsége az I kisülés áram függvényében, különböző elektrodatávolságok esetén. Oldat pH=1,5. A:elektrodatávolság 4 mm, B:3 mm, C:2 mm, D:1 mm, E:0 mm.

dc_33_10

A kisülés típusának meghatározásához, a kisülés CCD kamera és számítógép segítségével kapott, nagyított képén megmértem a katódolt átmérőjét az I kisülési áram függvényében és ebből meghatároztam a j_c katódos áramsűrűség áramfüggését (19. ábra). Az $I=50-150$ mA áramtartományban az I növelésével a kisülés egyre nagyobb katódfelületet borít be. Ez a normális típusú ködfény kisüléseknél figyelhető meg. Azonban, ezzel egyidejűleg a j_c értéke csökken, ennek mértéke azonban nem jelentős.



19. ábra: A katódolt átmérője (a) és a j_c katódos áramsűrűség a kisülési áram függvényében (b). A szaggatott vonal a (13) egyenlet alapján, a $p=760$ torr nyomásra extrapolált érték.

Ez utóbbi egy mérési hiba, ami a katódolt átmérőjének bizonytalan meghatározásából ered. Az áram csak a katódolt legfényesebb, középső részéhez tartozó felületen halad keresztül. Ez pedig kisebb, mint a mért teljes katódolt átmérő. Ez ~20%-os hibát okoz. Ettől eltekintve, a $j_c \approx 0,5 \text{ A/cm}^2$ állandónak tekinthető a vizsgált áramtartományban. Ez pedig a normális típusú ködfény kisülésre jellemző.

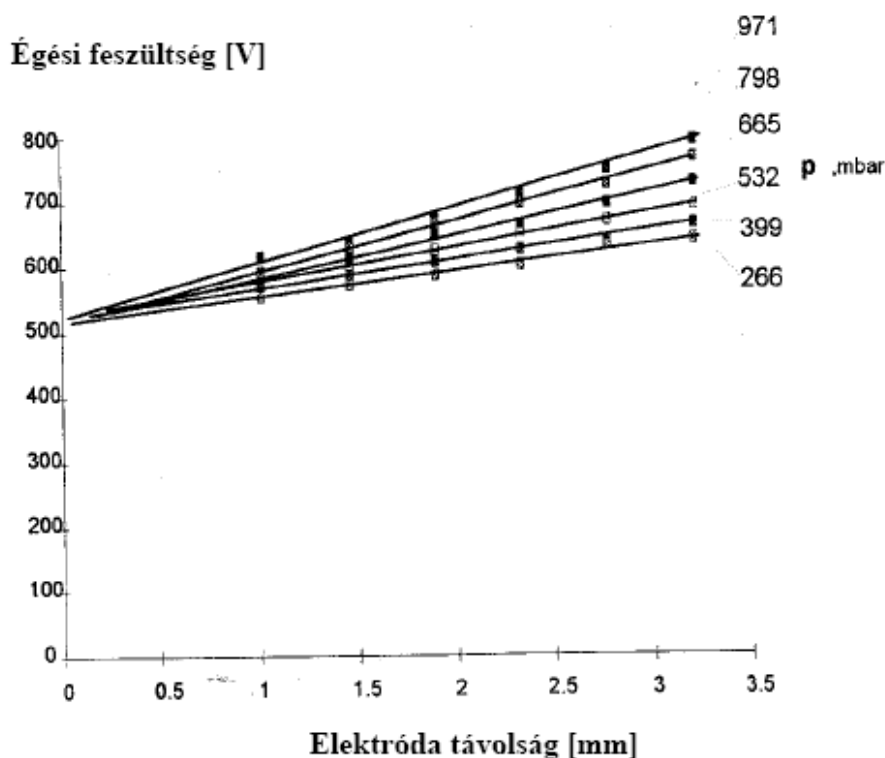
A Hickling és munkatársai szerint, a GDE esetében a katódos áramsűrűség nyomásfüggését a (13) összefüggés adja meg. Ebből a $p=760$ torr nyomáson, $j_c \approx 0,43 \text{ A/cm}^2$ adódik, ami az általam meghatározottal igen jól egyezik. Ez az egyezés arra utal, hogy az ELCAD vizsgálatánál, értelmezésénél a Hickling-féle $j_c \approx \text{áll.} \cdot \sqrt{p}$ formulát is figyelembe kell venni.

dc_33_10

A 3. és a 18. ábra összehasonlítása azt mutatja, hogy a kapott kisülés a normális és az abnormális típusú ködfény kisülés közötti átmenethez tartozik.

Másrészt, az $I=50-150$ mA áramtartományban megfigyelt $j_c \approx 0,5$ A/cm² $\approx$ állandó katódos áramsűrűség (18. ábra), és az, hogy a kisülés nem fedi le az egész katódfelületet, egyértelműen a normális típusú ködfény kisülésre jellemző. Ezért megállapítottam, hogy a létrehozott folyadékkatódos kisülés az atmoszférikus nyomású, egyenáramú, normális típusú ködfény kisülés.

Megmértem az U égési feszültséget az elektródatávolság függvényében, a $p=266-971$ mbar nyomástartományban. A kapott görbéket a zérus elektródatávolságra extrapolálva, meghatároztam az U_{cf} katódesést. Azt kaptam, hogy az U_{cf} katódesés a nyomástól függetlenül állandó: **$U_{cf}=515$ V** (20. ábra). Ez a megfigyelés egyezik a gázkisüléses irodalommal [4], és a GDE kísérletek eredményeivel is [20-24].



20. ábra: Az U_{cf} katódesés meghatározása az a különböző nyomásokon mért égési feszültség-elektródatávolság görbékől, oldat pH=1,4.

Az $U_{cf}=515$ V katódesés csaknem kétszer nagyobb, mint amit a fémelektródos, alacsony nyomású, normál ködfény kisülésekre Edels és Gambling kapott. [11,12]. A GDE kísérletekben, Hickling és

dc_33_10

munkatársai $U_{cf}=410-470$ V értéket határoztak meg [20-24]. Ez utóbbi összhangban van az általam mérttel.

Azonban, az U égési feszültség és az U_{cf} katódosítás függ az oldat pH értékétől (12. ábra). Cserfalvi modellje szerint, a $pH < 4$ esetben a pH csökkenésével a γ szekunder elektronemisszió nő, ezért az U égési feszültség, az U_{cf} katódosítás és emiatt a kisülésbeli átlagos elektronenergia is csökken, míg $pH \geq 4$ esetben, a γ -állandó miatt U és U_{cf} is állandó.

3.2. Folyamatok és töltéeloszlások a katód sötéttérben

3.2.1. A katód sötéttérbeli folyamatok

A katód sötéttérben zajlanak a kisülés önfenntartási folyamatai. Ezek felderítéséhez vizsgáltam a j_c katódos áramsűrűséget a nyomás függvényében.

Hickling és munkatársai GDE kísérletei eredményei szerint, a j_c nyomásfüggésére a klasszikus $j_c = \text{áll.} \cdot p^2$ összefüggés nem érvényes, hanem az ettől jelentősen eltérő (13) egyenlet, a $j_c = 0,0156 \cdot \sqrt{p}$ a helyes. Megállapították, hogy a GDE kisülés telített vízgőzben működik [20-24].

A katódporlás során, jelentős számú, H_2O molekula zérustól különböző sebességgel lép ki az oldatból. Ez csak akkor mehet végbe, ha a kiáramlás helyén uralkodó nyomás nagyobb, mint a környezeté. A kisülés tehát, egy önmaga által létrehozott, telített vízgőz atmoszférában működik. Ez nemcsak a $p=25-125$ torr nyomástartományban működő GDE kísérletre, hanem az 1 atm környezeti légnyomáson működő ELCAD plazmára is érvényes.

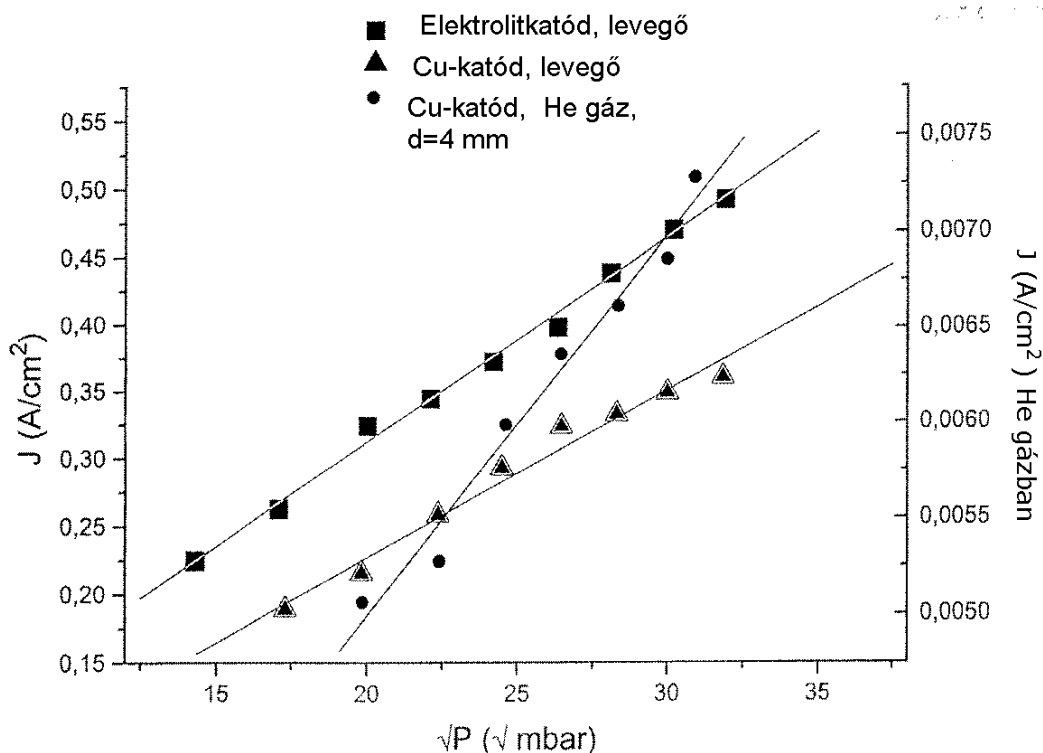
Az ELCAD esetében megmért $j_c \approx 0,5$ A/cm² jól egyezett a Hickling-féle (13) egyenletből, a $p=760$ torr nyomásra extrapolált értékkel. Ezért várható, hogy az ELCAD esetében is a (13) egyenlet írja le a j_c nyomásfüggését.

Ennek megállapításához, és annak kiderítéséhez, hogy az ELCAD plazma katód sötéttérben melyek a kisülés önfenntartó folyamatai, megmértam az ELCAD plazma j_c katódos áramsűrűségét a nyomás függvényében. A nagy keresztmetszetű mérőcellában, áramló gázos, differenciális nyomásrendszer segítségével szabályoztam a nyomást (21. ábra).

40

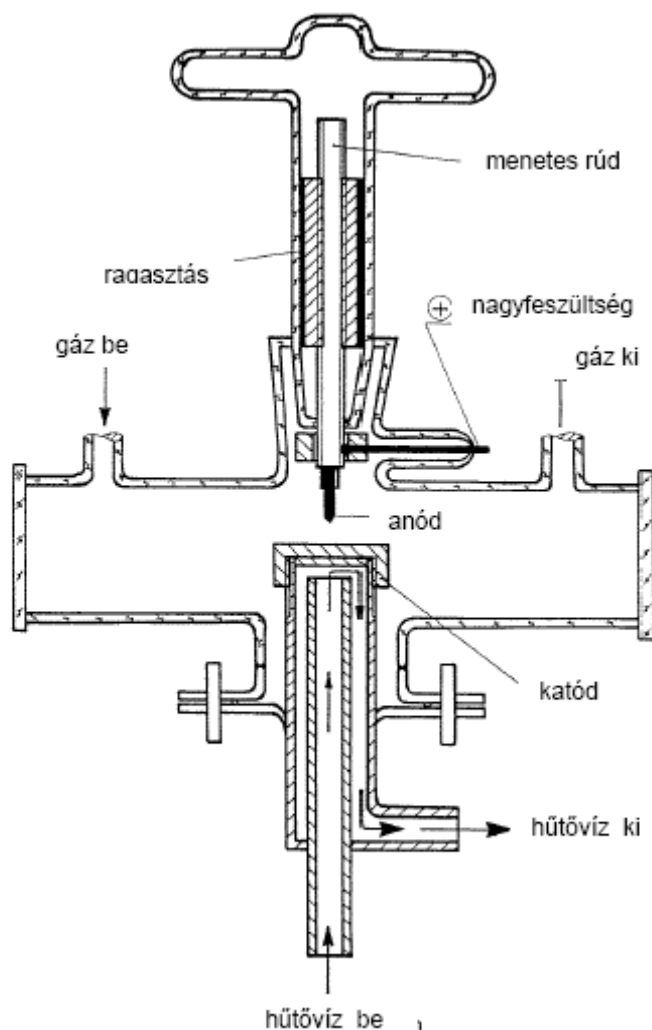
dc_33_10

függvényében ábrázolva, egyenes adódott. Azaz a klasszikus törvény helyett a $j_c \approx \text{állandó} \cdot \sqrt{p}$ összefüggést kaptam (22. ábra). Ez egyezik a Hickling és munkatársai által a GDE kísérletekben megfigyeléssel [20-24].



22. ábra: A j_c katódos áramsűrűség mért értékei a nyomás négyzetgyökének függvényében, az ELCAD, és a levegőben, valamint He gázban működő fémelektrodás kisülésben.

A kapott kísérleti eredmény arra utal, hogy az ELCAD és a klasszikus, alacsony nyomású fémelektrodás ködfény kisülés között igen jelentős a különbség. Ennek jobb megértése érdekében, továbbá figyelembe véve azt, hogy a közepes és annál nagyobb nyomásokon ($p \geq 200$ mbar) még a nemesgázokban is a molekulaionok a pozitív ionok, amelyek fő vesztesége a disszociatív rekombináció [14,15], megmértem a j_c katódos áramsűrűség nyomásfüggését fémelektrodás ködfény kisülésben is, levegő és He atmoszférában, a $p \geq 200$ mbar nyomásokon. A kísérlethez vízhűtött rézkatódos, wolframanódos kisülési csövet használtam (23. ábra).



23. ábra: Áramló gázos, vízhűtéses rézkatódú és wolframanódú kisülési cső, a j_c katódos áramsűrűség nyomásfüggésének vizsgálatához. A rézkatód átmérője 15 mm. Az anód a függőleges tengely mentén menettel mozgatható, így az elektródatávolság változtatható.

A fémkatódos kisülésben, He gázban és levegőben, a közepesnél nagyobb nyomásokon, a klasszikus $j_c \approx \text{áll} \cdot p^2$ hasonlósági törvény helyett a $j_c \approx \text{áll} \cdot \sqrt{p}$ összefüggést kaptam (22. ábra). A He gázban, az ELCAD és a levegőbeli fémelektródos kisülésben megfigyelthez képest, a j_c mért értékei közel két nagyságrenddel kisebbek.

A kapott eredmények tehát azt mutatják, hogy fémelektródos kisülésekre, levegőben és He gázban is, a $p > 400$ mbar nyomásokra nem érvényes a klasszikus hasonlósági törvény.

Az irodalom szerint, a klasszikus hasonlósági törvény $j_c = \text{áll} \cdot p^2$ nem érvényes, ha úgynevezett, tiltott folyamatok lépnek

dc_33_10

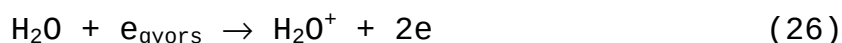
fel a kisülésben. Ilyen a fotoionizáció, fotoelektromos effektus, téremisszió vagy bármilyen rekombináció [4,30].

Az első két folyamatot azonban kizárhatjuk, mivel az ELCAD emittált fényintenzitásai ezekhez kicsik, és ez igaz a vizsgált, fémkatódos kisülésre is. Az ELCAD esetében téremissziót is figyelmen kívül hagyhatjuk, ugyanis a folyadékkatódban az ehhez szükséges szabad elektronok nem léteznek. A téremisszióhoz legalább 10^8 V/m térerősség kell [4], a fémkatódos ködfény kisülésekben pedig csak 6×10^6 V/m értéket mértek [11]. Tehát még fémkatódos kisülés esetében is kizárható a téremisszió lehetősége.

Így mind az ELCAD, mind a fémkatódos ködfény kisülés esetében egyedül a rekombináció lehet az a tiltott folyamat, ami miatt sérül a klasszikus hasonlósági törvény [4,30].

Annak eldöntéséhez, hogy az ELCAD és a közepesnél nagyobb nyomású, fémkatódos ködfény kisülésekben milyen rekombináció léphet fel, vegyük figyelembe az alábbi folyamatokat.

A már korábban említettek szerint, az ELCAD telített vízgőzben működik. Vízgőzben, Dolan vizsgálatai szerint, a legvalószínűbb ionizációs folyamat a H_2O molekulák elektronütközéses ionizációja [31]:



Ugyanakkor, a H_2O^+ molekulaionok legfőbb vesztesége az, hogy lassú elektronokkal ütközve semleges részecskére bomlanak el (disszociatív rekombináció)[31]:



Az ELCAD esetében tehát a hasonlósági törvény sérülése a H_2O^+ molekulaionok (27) reakcióval leírt, disszociatív rekombinációjának tulajdonítható.

A hagyományos, fémkatódos, $p > 400$ mbar nyomásokon működő ködfény kisülésekben is, a molekulaionok a pozitív ionok, még a nemesgázokban is. Ezek fő vesztesége a disszociatív rekombinációjuk [1,14,15,16]:



vagy:



Ezért a levegőben és a He gázban működő, fémelektrodos kisülésben megfigyelt hasonlósági törvény sértés a (28) folyamatoknak, a disszociatív rekombinációknak tulajdonítható.

Ezek szerint, az ELCAD és a közepesnél nagyobb nyomású, fémkatódos kisülés katódos áramsűrűségének nagynyomású

dc_33_10

viselkedése hasonló módon, a molekulaionok disszociatív rekombinációjával magyarázható. Az ELCAD-ban a H_2O^+ ionok, míg a fémkatódos kisülésben a használt gáztól függően, a He^+_{2} ionok, illetve az N^+_{2} ionok disszociatív rekombinációja megy végbe.

Ezen folyamatok figyelembevételével, a következő részben levezetem a $j_c \approx \text{áll} \cdot \sqrt{p}$ kísérleti eredményt.

Állandósult állapotban, egydimenziós esetet tekintve, a katód sötéttérben lineáris térerősséget alkalmazva, felhasználva, hogy a katódnál az áramsűrűség a pozitív ionok áramsűrűségével közel azonos $j_c \approx j^+$ [1,2], az ionizációt, mint forrást, a disszociatív rekombinációt, mint veszteséget tartalmazó, folytonossági egyenlet:

$$\text{div}(j^+) = \frac{dj^+}{dx} = e \cdot (\alpha \cdot v_e \cdot n_e - r \cdot n_e \cdot n^+) \quad (29)$$

ahol e az elemi töltés, α az ionizációs együttható, n_e az elektronok, n^+ a molekulaionok sűrűsége, v_e az elektronok driftsebessége, r a disszociatív rekombináció együtthatója. Másrészt, j^+ az alábbi egyenlettel adott:

$$j^+ \approx e \cdot (\mu^+ \cdot n^+ \cdot E - D^+ \cdot \text{grad}(n^+)) \quad (30)$$

amelyben a μ^+ a molekulaionok mozgékonyága, E az elektromos térerősség, D^+ a molekulaionok diffúziós állandója.

Mivel a katód sötéttérben az E lineáris, így a Poisson-egyenlet szerint itt $n^+ = \text{állandó}$, $\text{grad}(n^+) = 0$. Ezek után a (30) alakja a következő:

$$j^+ \approx e \cdot n^+ \cdot \mu^+ \cdot E \quad (31)$$

A (31) képletet beírva a (29)-be, és figyelembe véve az egydimenziós esetet, kapjuk, hogy:

$$\alpha \cdot v_e \cdot n_e = \mu^+ \cdot n^+ \cdot \frac{dE}{dx} + r \cdot n^+ \cdot n_e \quad (32)$$

A (32) egyenlet egy mérlegegyenlet. A baloldal tartalmazza az ionok keletkezésének forrását, a jobboldalon pedig az ionok veszteségei találhatók. A jobboldal első tagja a pozitív ionok drift-mozgásából (katódba történő becsapódásukból), míg a második tag a pozitív ionok disszociatív rekombinációjából származó veszteségeket írja le.

Nagy nyomáson a molekulaionok fő vesztesége a disszociatív rekombináció, ezért, nagy nyomáson a (32) egyenlet jobboldali, első tagja elhanyagolható. Átrendezés után a (32) egyenletből kapjuk, hogy:

dc_33_10

$$n^+ \approx \frac{\alpha \cdot v_e}{r} \quad (33)$$

A (35) kifejezést beírva a (33) egyenletbe, felhasználva, hogy $v_e = \mu_e E$ és követve az (5)-(8) egyenletekkel adott, klasszikus levezetést, adódik:

$$j^+ \approx e \cdot \mu^+ \cdot \mu_e \cdot \frac{U_{cf}^2}{d^2} \cdot \frac{\alpha}{r} = e \cdot (\mu^+ \cdot p) \cdot (\mu_e \cdot p) \cdot \frac{U_{cf}^2}{(pd)^2} \cdot \frac{\alpha}{r} \quad (34)$$

Az U_{cf} és a $(\mu^+ p), (\mu_e p), (pd)$ mennyiségek a nyomástól függetlenek [1,2,4], ezért a j^+ nyomásfüggését az (α/r) hányados nyomásfüggése határozza meg.

Az α ionizációs együttható a p nyomással arányosnak tekinthető [1,2,5,32]:

$$\alpha \sim p \quad (35)$$

A disszociatív rekombináció együtthatója az átlagos elektronenergia függvénye [1,33,34]:

$$r \approx (kT_e)^{-1/2} \quad (36)$$

ahol k a Boltzmann-állandó, T_e az elektronhőmérséklet.

Nagy nyomásokon, így atmoszférikus nyomáson is, az ütközések igen magas száma miatt az elektronok energia eloszlása Maxwell-típusúnak vehető [2,5,14], így használható a következő közelítés:

$$p \approx \frac{\text{áll.}}{kT_e} \quad (37)$$

A (38) és (39) kifejezések összevetéséből adódik, hogy :

$$r \approx \sqrt{p} \quad (38)$$

A (38) és (35) összefüggéseket a (34) egyenletbe írva, megkapjuk a katódos áramsűrűség nyomásfüggését nagy nyomásokra:

$$j_c \approx j^+ \approx \text{áll.} \cdot \sqrt{p} \quad (39)$$

A (41) összefüggés egyezik a 23. ábrán bemutatott kísérleti eredményekkel.

A következőkben megmutatom, hogy a (30) egyenletből származtatott (32) mérlegegyenlet alacsony nyomásokon is érvényes, mert ekkor visszaadja a klasszikus hasonlósági törvényt.

Alacsony nyomáson a disszociatív rekombináció mértéke elhanyagolható, így most a (32) egyenlet jobboldalán lévő,

dc_33_10

második tag elhagyható az első taghoz képest. A (32) egyenlet tehát a következő alakú:

$$\alpha \cdot v_e \cdot n_e = \mu^+ \cdot n^+ \cdot \frac{dE}{dx} \quad (40)$$

Egydimenziós esetet tekintve, a Poisson-egyenlet szerint [1]:

$$\text{div}(E) = \frac{dE}{dx} \approx \frac{E}{d} = 4\pi \cdot e \cdot (n^+ - n_e) \quad (41)$$

Ezt behelyettesítve a (40) kifejezésbe, átrendezés után adódik, hogy:

$$n^+ \approx \frac{E}{4\pi \cdot e \cdot d} \left[\frac{1}{1 - \frac{\mu^+}{\mu_e \cdot \alpha \cdot d}} \right] \quad (42)$$

A $p < 100$ mbar nyomásokra fennáll, hogy [1]:

$$\frac{\mu^+}{\mu_e \cdot \alpha \cdot d} \ll 1 \quad (43)$$

Így a pozitív ionok töltéssűrűségére adódik:

$$n^+ \approx \frac{E}{4\pi \cdot e \cdot d} \quad (44)$$

A (44) kifejezést a (31) egyenletbe helyettesítve és követve a (7) és a (8) egyenleteknél ismertetett, klasszikus levezetést, megkapom a katódos áramsűrűség klasszikus nyomásfüggését:

$$j_c \approx j^+ \approx \text{állandó} \cdot p^2 \quad (45)$$

Ez egyezik az alacsony nyomású fémelektródos kisülésekre érvényes klasszikus hasonlósági törvénnyel.

Ez azt jelzi, hogy a j_c katódos áramsűrűség nyomásfüggésére egy olyan általános levezetést adtam, ami közepesnél nagyobb nyomásokon, a folyadék és fémkatódos kisülésekre egyaránt érvényes $j_c \approx \text{áll} \cdot \sqrt{p}$ összefüggést, míg az alacsony nyomáson a fémkatódos kisülésekre érvényes klasszikus $j_c \approx \text{áll} \cdot p^2$ törvényt szolgáltatja.

A GDE kísérleti eredmények szerint, a $p=25-125$ torr nyomáson a $j_c \approx j^+ \approx \text{áll} \cdot \sqrt{p}$ kifejezés az érvényes. Az 1.3. fejezet III. pontjában említettek szerint, a GDE plazma is telített vízgőzben működik, és a H_2O^+ molekulaionok az elektrolitkatódba csapódó, pozitív ionok [20-24]. A H_2O^+ molekulaionok (27) reakcióval

dc_33_10

történő, disszociatív rekombinációjának a mértéke, még az ilyen, alacsony nyomásokhoz tartozó elektron energiák esetén is magas, $\sim 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [31]. Ezért várható, hogy a $p=25\text{-}125$ torr nyomásokon is a H_2O^+ molekulaionok disszociatív rekombinációja lesz az ionok fő veszteségi folyamata. Ez pedig a klasszikus hasonlósági törvény sérüléséhez vezet.

He gázban a He_2^+ molekulaionok két lépésben jönnek létre [16]:



A H_2O , N_2 és az atomos He ionizációs potenciáljai rendre 12,6; 15,6 és 24,5 eV. Az atomos He gáz igen magas ionizációs potenciáljának tulajdonítható az, hogy a He gázban mért j_c katódos áramsűrűség jóval kisebb, mint amit a többi gázban megfigyeltem.

Megmértem és megmagyaráztam az ELCAD plazma j_c katódos áramsűrűségének nyomásfüggését. A klasszikus $j_c \approx j^+ \approx \text{állandó} \cdot p^2$ hasonlósági törvény helyett, az attól jelentősen különböző $j_c \approx j^+ \approx \text{állandó} \cdot \sqrt{p}$ összefüggést kaptam. Ezt azzal magyaráztam, hogy a telített vízgőzben működő ELCAD plazmában, a H_2O^+ molekulaionok a pozitív ionok. Ezek fő vesztesége pedig a (29) reakcióval történő, disszociatív rekombináció. Ennek alapján, a mért kifejezést le is vezettem.

Kísérletekkel és számítással megmutattam, hogy a fémelektródás kisülésekben is, a közepesnél nagyobb nyomásokon, ahol a molekulaionok fő vesztesége a disszociatív rekombináció, még a nemesgázok esetében is, a $j_c \approx j^+ \approx \text{állandó} \cdot \sqrt{p}$ összefüggés az érvényes. Alacsony nyomásokon a levezetés visszaadja a klasszikus hasonlósági törvényt.

A következő részben, az eddig kapott eredmények segítségével megbecsülöm a katód környékén lévő töltéssűrűségeket.

3.2.2. A töltések eloszlása a katód sötéttérben

A mérési eredményeim szerint, $U_{cf}=515 \text{ V}$, $j_c=0,5 \text{ Acm}^{-2}$, a katód sötéttér hossza $d=10^{-4} \text{ m}$, a katódba csapódó H_2O^+ molekulaionok energiája pedig a (24) szerint $E_{ion}=90 \text{ eV}$ [26].

Mivel a katód sötéttérben az elektromos tér lineárisnak tekinthető [1,2], így:

dc_33_10

$$U_{cf} = \int_0^d E_c \left(1 - \frac{x}{d}\right) dx = \frac{E_c \cdot d}{2} \quad (48)$$

ebből a katódnál lévő E_c elektromos tér:

$$E_c = \frac{2 \cdot U_{cf}}{d} \quad (49)$$

A (49) képletbe helyettesítve az $U_{cf}=515$ V és a $d=10^{-4}$ m értékeket, megkaptam a katódnál lévő elektromos tér E_c nagyságát:

$$E_c = 1,03 \cdot 10^7 \text{ Vm}^{-1} \quad (50)$$

Ez jól egyezik az Arkhipenko és munkatársai által a rézkatódos, atmoszférikus nyomású He gázban kapott $E_c=6 \times 10^6$ V/m értékkel [13].

A H_2O^+ molekulaionok katódra csapódási sebessége:

$$v^+ = \sqrt{\frac{2 \cdot E_{ion}}{m^+}} = 2,9 \cdot 10^4 \text{ ms}^{-1} \quad (51)$$

ahol m^+ a H_2O^+ molekulaionok tömege. Felhasználva a j_c mért értékét és (51) adatot, a katódra csapódó H_2O^+ molekulaionok sűrűsége:

$$n^+ = \frac{j^+}{e \cdot v^+} = 1,1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3} \quad (52)$$

Az $E_c=1,03 \times 10^7 \text{ Vm}^{-1}=3,4 \times 10^2 \text{ cm}^{1/2} \text{ g}^{1/2} \text{ s}^{-1}$ és $d=10^{-4}$ m értékekből, a lineáris tér közelítéssel, a katód előtt lévő, H_2O^+ molekulaionokból álló, pozitív tértöltés sűrűsége:

$$n_{sp}^+ \approx \frac{E_c}{4\pi \cdot e \cdot d} \approx 5,7 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3} \quad (53)$$

Az $(n^+/n_{sp}^+) \approx 0,19$ arány azt jelzi, hogy a katód előtti pozitív tértöltést létrehozó H_2O^+ molekulaionoknak csak egyötöde csapódik a katódra.

A katódból szekunder elektronemisszióval kilépett elektronok j_e áramsűrűsége közelítőleg [1,2]:

$$j_e \approx \gamma \cdot j^+ \quad (54)$$

Mivel a (23) szerint $\gamma=0,07$ [26], továbbá a méréseimből ismert, hogy $j^+=0,5 \text{ Acm}^{-2}$, így a katódból kilépő elektronok sűrűsége:

$$n_{e,c} \approx \frac{\gamma \cdot n^+ \cdot v^+}{v_e} \quad (55)$$

ahol

$$v_e = \sqrt{\frac{2 \cdot E_{e,i}}{m_e}} \quad (56)$$

az elektronok katódból való kilépési sebessége, m_e az elektronok tömege, és $E_{e,i}$ a kezdeti energiájuk. A folyadékkatód esetében az $E_{e,i}$ értéke nem ismert. A klasszikus, fémelektródás kisülések irodalma szerint, a katódból kilépő elektronok kezdeti energiája legfeljebb néhány eV lehet [4]. Ugyanakkor, γ ismeretében, a (2) egyenlet alapján megadható a katód sötéttérbeli elektron felsokszorozódás mértéke:

$$M = (1 + \frac{1}{\gamma}) = 15,3 \quad (57)$$

A katód sötéttér végén az elektronok n_e töltéssűrűségére két feltétel teljesül. Az egyik:

$$n_e \approx M \cdot n_{e,c} \approx n_{e,c} (1 + \frac{1}{\gamma}) \quad (58)$$

Másrészt, a katód sötéttér végén Raizer [1] szerint az elektronok és a pozitív ionok sűrűsége közel azonos, így:

$$n_e \approx n_{sp}^+ \approx M \cdot n_{e,c} \quad (59)$$

Mivel az $E_{e,i}$ értéke nem ismert, ezért az $E_{e,i}=10^{-6}-5$ eV tartományban kiszámítottam a különböző $E_{e,i}$ értékekhez tartozó v_e elektron kilépési sebességeket, $n_{e,c}$ és n_e elektronsűrűségeket (I. Táblázat).

dc_33_10

I. Táblázat: A v_e , $n_{e,c}$ és n_e értékei az $E_{e,i}$ függvényében:

$E_{e,i} [\text{eV}]$	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1	5
v_e [ms ⁻¹]	5.9×10^2	1.9×10^3	5.9×10^3	1.9×10^4	5.9×10^4	1.9×10^5	5.9×10^5	1.3×10^6
$n_{e,c}$ [cm ⁻³]	3.7×10^{12}	1.2×10^{12}	3.7×10^{11}	1.2×10^{11}	3.7×10^{10}	1.2×10^{10}	3.7×10^9	1.8×10^9
n_e [cm ⁻³]	5.6×10^{13}	1.8×10^{13}	5.6×10^{12}	1.8×10^{12}	5.6×10^{11}	1.8×10^{11}	5.6×10^{10}	2.7×10^{10}

Az (58) és (59) határfeltételek, az I. táblázat adatai szerint akkor teljesülnek, ha a katódból kilépő elektronok kezdeti energiája $E_{e,i} = 10^{-4}$ eV, azaz igen kicsi. Ekkor a katódból kilépő elektronok sűrűsége:

$$n_{e,c} \approx 3,7 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3} \quad (60)$$

A katód sötétter végén, a felsokszorozódás utáni elektronsűrűség pedig:

$$n_e \approx n_{sp}^+ \approx 5,7 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3} \quad (61)$$

3.3. Az ELCAD által kibocsájtott színek vizsgálata

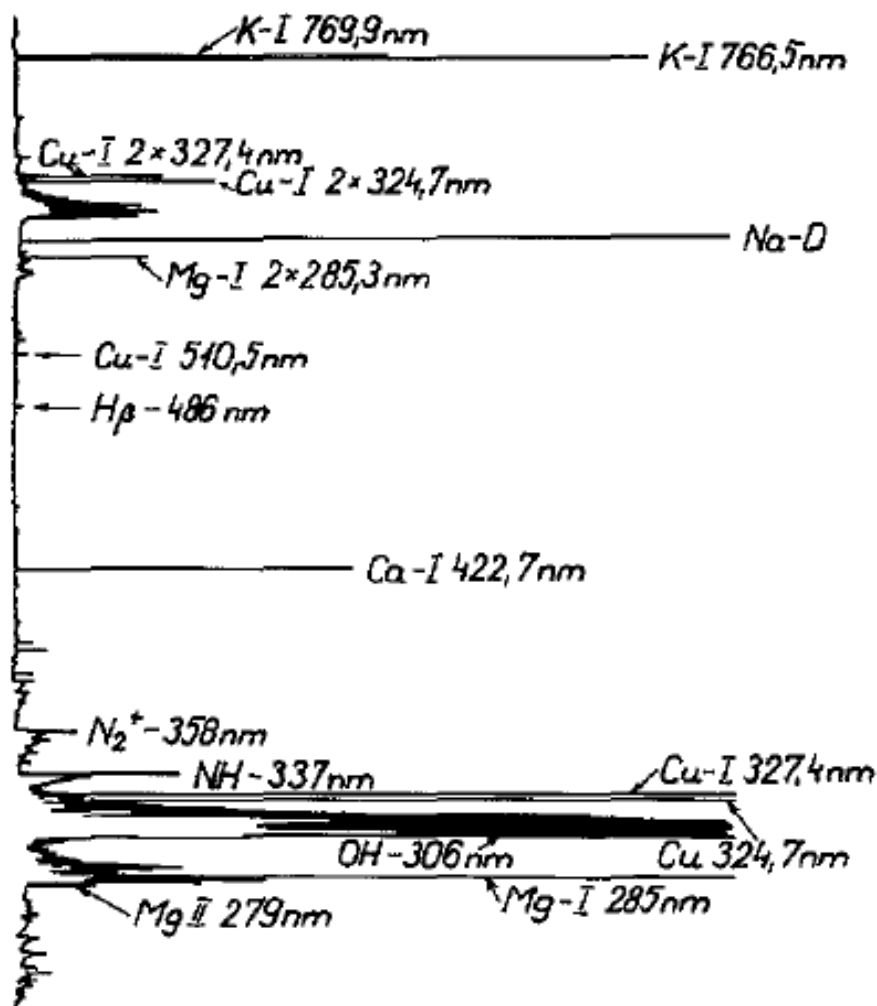
Az ELCAD által emittált színeképvonalak és sávok intenzitását VARIAN AAS6 monokromátor, HAMAMATSU H5701-01 fotoelektronokszorozó és KIPP-ZONEN BD11 rekorder segítségével vizsgáltam.

Megfigyeltem, hogy az elektrolitkatódban feloldott fémek színeképvonalai csak akkor jelennek meg az ELCAD emittált színeképében, ha:

1. Az elektrolit a katód. Ezt a katódporlással magyaráztam.
2. Az oldat kellő mennyiségű savat tartalmaz. [26].

Oldatként csapvizet használtam, ehhez 30 µg/ml(ppm) rezet és savat (oldat pH=1) adtam. Az oldatot egy perisztaltikus pumpával 8 ml/min sebességgel áramoltatva, a $\lambda=200-800$ nm hullámhossz

tartományban felvettem az ELCAD plazma emittált spektrumát (24. ábra).



24. ábra: Az ELCAD emittált spektruma a $\lambda=200-800$ nm hullámhossz tartományban. Az oldat csapvíz, 30 $\mu\text{g/ml}$ rézet tartalmaz, az oldat $\text{pH}=1$, kisülési áram $I=80$ mA.

Ez az ELCAD első, közölt emissziós spektruma, amely nagyon jól mutatja, hogy a kisülés által emittált színekben valóban megjelennek az oldatbeli fémek színekvonalai. Így a két rezonáns atomi rézvonal a Cu-I 324,7 és 327,4 nm vonalak, a Cu-I 510,5 nm vonal, továbbá a csapvízben előforduló fémek vonalai, a Mg-II 279 nm, Mg-I 285 nm, Ca-I 422,7 nm, Na-I 589 nm, K-I 766,5 és 769,9 nm.

A 24. ábra eredeti spektrumában hibásan azonosítottam az N_2 -337 és 358 nm sávokat: N_2 -337 nm helyett NH-337 nm-t, az N_2 -358 nm helyett pedig N_2^+ -358 nm-t írtam.

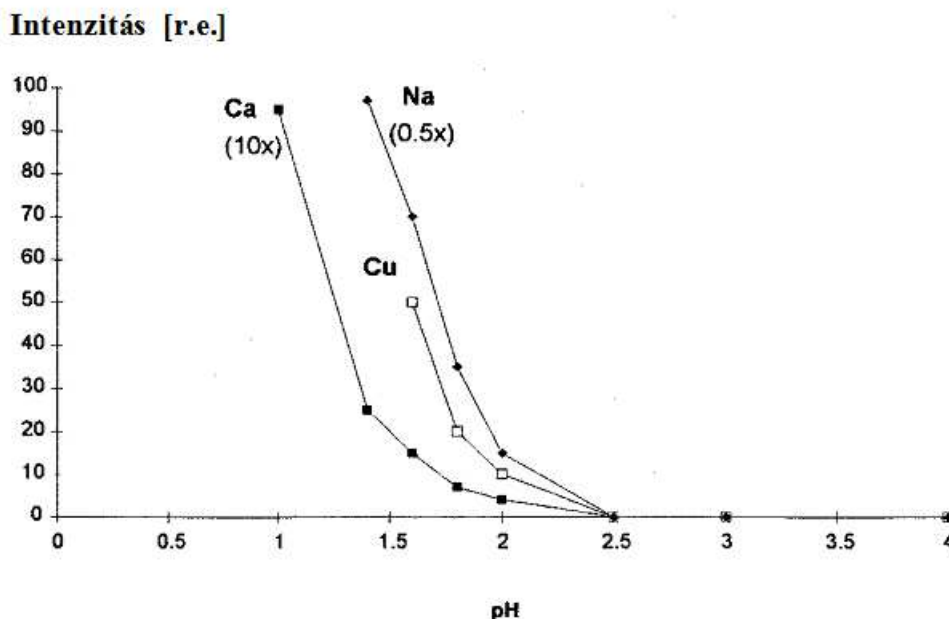
dc_33_10

A spektrumban fellépő jelentősebb háttér vonalak és sávok: az igen nagy intenzitású OH-306 nm sáv, az N₂-337 és 358 nm sávok és a H_β=486,1 nm vonal.

A spektrumban, az OH sáv intenzitása a legnagyobb. Ennek az oka az, hogy az ELCAD plazma telített vízgőzben működik. Az N₂ sávok intenzitása ennél jóval kisebb.

Megfigyeltem, hogy az ELCAD által emittált fém és H-vonalak és az OH sávok intenzitásai függetlenek attól, hogy az ELCAD milyen környezeti (levegő, N₂ vagy Ar) gázatmoszférában működik. Ezt azzal magyaráztam, hogy az ELCAD a saját maga által létrehozott, telített vízgőz atmoszférában működik.

A már említettek szerint, az elektrolitban feloldott fémek atomi vonalai csak akkor jelennek meg a kisülés emittált színeképében, ha az elektrolit kellő mennyiségű savat tartalmaz. Ez indokolja az emittált, atomi fémvonal intenzitások tanulmányozását az oldat pH értékének függvényében. A kapott eredmények szerint, ezek az intenzitások zérusok, ha az oldat pH $\geq 2,5$. Az intenzitások csak akkor különböznek zérustól, ha az oldat pH $< 2,5$. Ebben az esetben, az oldat pH csökkentése (az oldat egyre több savat tartalmaz) növeli az intenzitásokat (25. ábra) [26].

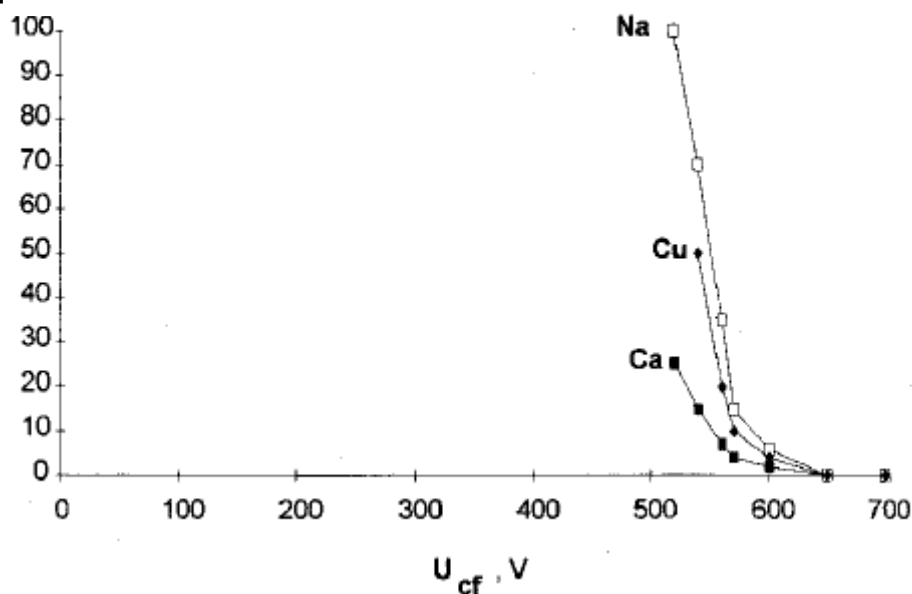


25. ábra: Az ELCAD által emittált Na-I 589 nm, Ca-I 422,8 nm, Cu-I 324,7 nm vonalak intenzitása az oldat pH értékének függvényében, I=100 mA, az oldat 5 $\mu\text{g/ml}$ Cu-t, 16 $\mu\text{g/ml}$ Na-ot, 80 $\mu\text{g/ml}$ Ca-t tartalmazott [26].

dc_33_10

Az 1.4 fejezetben említettek szerint, az U_{cf} katódosítás az oldat pH értékével együtt csökken, ha az oldat $pH < 3-4$. A kapott eredmények megértéséhez érdemes az oldat pH függvényében mért intenzitásokat az egyes pH értékekhez tartozó U_{cf} katódosítás értékeinek függvényében is ábrázolni. Ez látható a 26. ábrán.

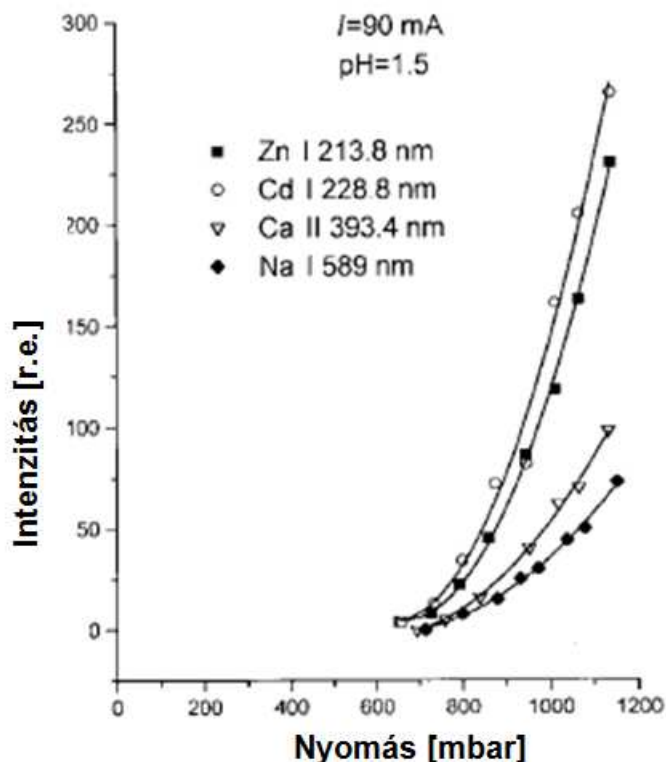
Intenzitás [r.e.]



26. ábra: Az ELCAD által emittált Na-I 589 nm, Ca-I 422,8 nm, Cu-I 324,7 nm vonalak intenzitása az U_{cf} katódosítás függvényében [26].

A 26. ábra azt mutatja, hogy az elektrolitban feloldott fémek ELCAD által emittált vonalainak intenzitása nő, ha az U_{cf} katódosítás csökken. Mivel az U_{cf} csökkenése a kisülésbeli átlagos elektronenergiát csökkenti, a mért eredmény azt jelzi, hogy az intenzitások akkor nőnek, ha a kisülésbeli átlagos elektronenergia csökken. Ez igen meglepő, mert általában, ennek az ellenkezője várható.

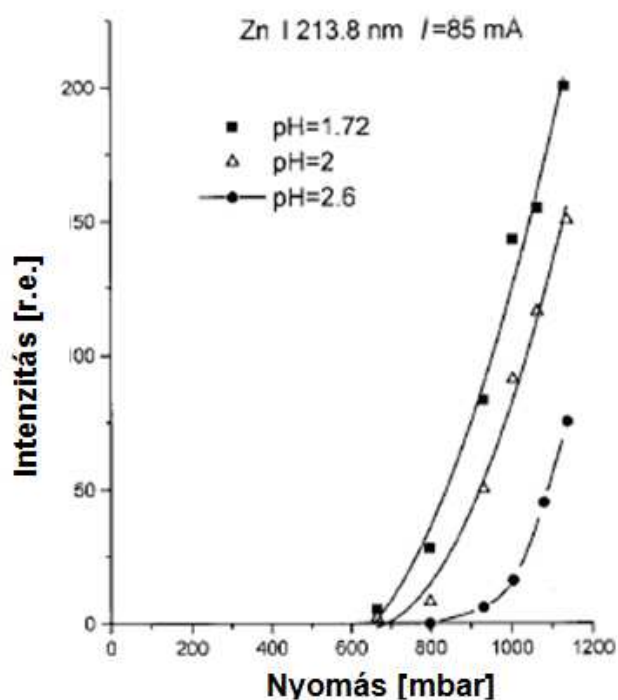
A kérdés tisztázása érdekében, a 21. ábrán bemutatott összeállítást alkalmazva, a $p=200-1200$ mbar nyomástartományban, megmértem az ELCAD által emittált fémvonalak és a háttér intenzitásait a cellabeli nyomás függvényében. A kísérletekben csapvizet használtam oldatként. A csapvízben nem előforduló nehézfémeket, egy törzsoldat csapvízhez adásával vittem be az oldatba. A törzsoldat a nehézfémeket (Zn, Cd, Cu stb) $5 \mu\text{g/ml}$ koncentrációban tartalmazta. Az oldathoz sósavat is adtam úgy, hogy az oldat $pH=1,5$ legyen. Az emittált Zn, Cd, Ca, és Na vonalak intenzitásainak nyomásfüggése a 27. ábrán látható.



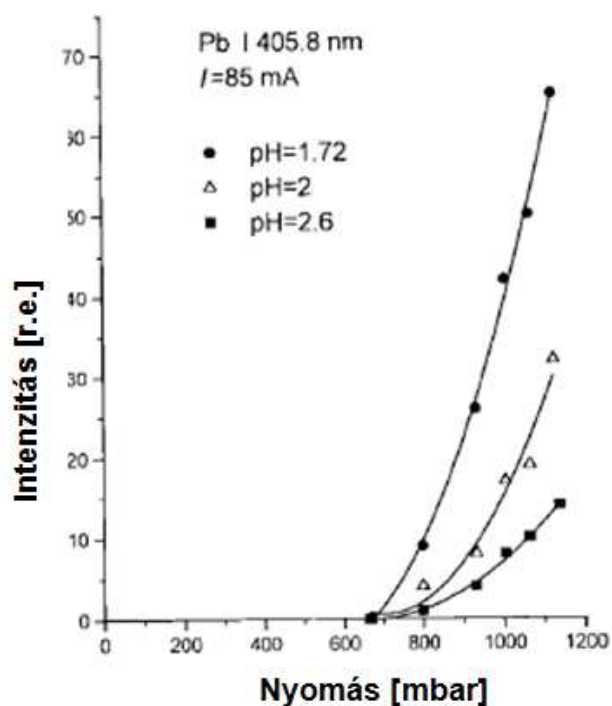
27. ábra: A Zn-I 213,8 nm, Cd-I 228,8 nm, Ca-II 393,4 nm és a Na-I 589 nm vonalak emittált intenzitása a cellabeli nyomás függvényében, $I=90 \text{ mA}$.

Azt kaptam, hogy létezik egy $p_k \approx 650 \text{ mbar}$ nyomásküszöb. Ennél kisebb nyomásokon az emittált fémvonalak intenzitásai zérusok. Az emittált spektrumban a fémvonalak csak akkor jelennek meg, ha a nyomás a küszöbértéknél (650 mbar) nagyobb. Ekkor az intenzitások a nyomással növekednek. Mivel a nyomás növelése a kisülésbeli kT_e átlagos elektronenergiát csökkenti, az eredmények szerint, az emittált fémvonalak intenzitása akkor nő, ha a kT_e csökken.

Megmértem az emittált Zn-I 213,8 nm (28. ábra) és a Pb-I 405,8 nm (29. ábra) vonalak intenzitását a nyomás függvényében, különböző oldat pH értékek mellett. A vizsgált intenzitások fentiekkel egyező nyomásfüggését tapasztaltam. Megfigyeltem továbbá, hogy az intenzitások az oldat pH értékének csökkenésével nőnek, ez teljes összhangban van 25. ábrán bemutatott eredménnyel.



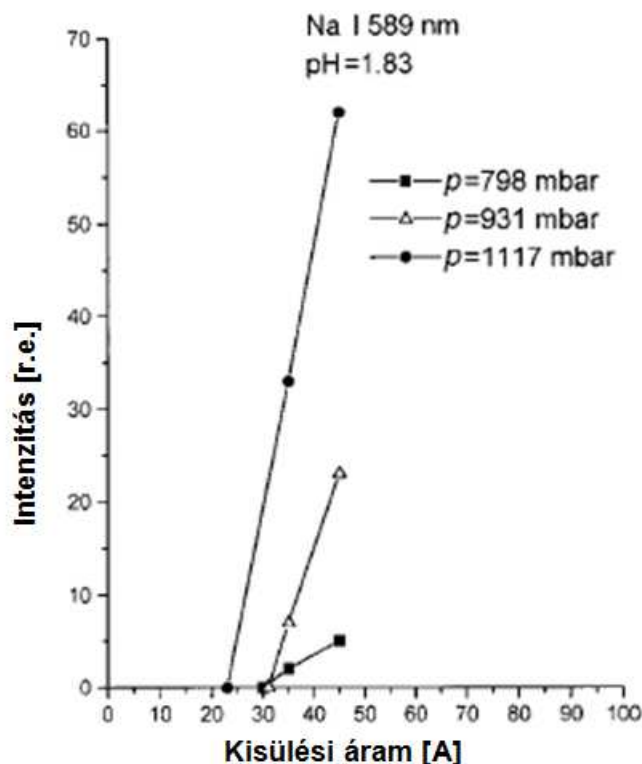
28. ábra: Az emittált Zn-I 213,8 nm vonal intenzitása a nyomás függvényében, különböző oldat pH értékeknél, $I=85$ mA.



29. ábra: Az emittált Pb-I 405,8 nm vonal intenzitása a nyomás függvényében, különböző oldat pH értékek esetén, $I=85$ mA.

dc_33_10

A Na-I 589 nm emittált vonalat választva, megmértem ennek intenzitását az I kisülési áram függvényében, különböző nyomásokon (30. ábra).



30. ábra: Az emittált Na-I 589 nm vonal intenzitása a kisülési áram függvényében, különböző nyomásokon, $I=90$ mA.

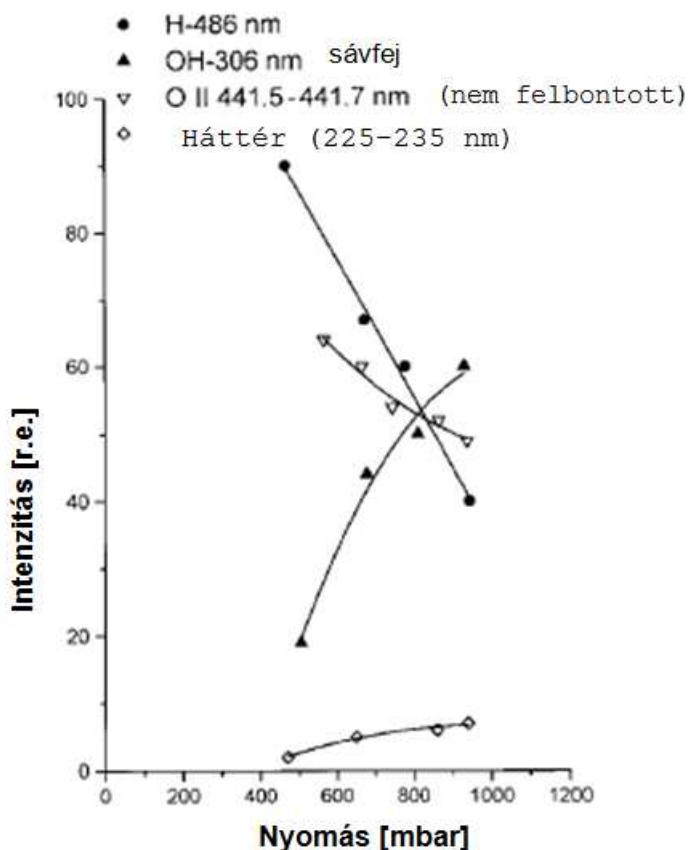
A nyomás függvényében, az előzőekkel egyezően, a Na-I 589 nm vonal intenzitása nőtt.

Az I kisülési áram függvényében, egy $I_k \approx 20-30$ mA küszöbértéket tapasztaltam. Ha $I \leq I_k$ akkor az intenzitás zérus. Ha $I > I_k$ akkor az intenzitás az árammal együtt nő. A többi emittált fémvonal esetében ugyanezt a viselkedést figyeltem meg.

Megfigyeltem továbbá, hogy az ELCAD emittált spektrumában az oldatbeli fémeknek csak az atomi vonalai jelennek meg, kivéve a Ca és a Mg elemeket. Más ionvonalat a kisülésben nem észleltem.

Megvizsgáltam a háttér intenzitásainak a nyomásfüggését is. A 31. ábrán látható eredményt kaptam.

A $H_\beta=486,1$ nm vonal és a spektrálisan nem felbontott O-II 441,5-441,7 nm vonalak intenzitása a nyomással csökkent, míg az OH sávé a nyomással nőtt.



31. ábra: Az emittált OH-306 nm sávfej, a spektrálisan nem felbontott O-II 441,5-441,7 nm vonalak és a $H_{\beta}=486,1$ nm vonal intenzitása a nyomás függvényében, $I=90$ mA.

Összefoglalva, az emittált fémvonal intenzitások vizsgálatai során, a következő eredményeket kaptam:

1. Az oldatbeli fémek vonalai csak akkor jelennek meg az emittált spektrumban, ha az oldat a katód. Ezt a katódporlással magyaráztam.
2. Az emittált fémvonalak intenzitásai függetlenek az alkalmazott környezeti gáz típusától. Ezt azzal magyaráztam, hogy az ELCAD telített vízgőz atmoszférában működik.
3. Az intenzitások oldat pH függése szerint létezik egy pH-küszöbérték $pH_k \approx 2,5$. Ha a $pH \geq pH_k$ akkor az intenzitás zérus. Ha a $pH \leq pH_k$ akkor az intenzitás nem nulla és a pH csökkentésével nő.
4. Az intenzitások nyomásfüggése egy $p_k \approx 650$ mbar küszöbértéket mutat. Ha $p \leq p_k$ akkor az intenzitás zérus. Ha $p > p_k$, akkor az intenzitás nem nulla és a p növelésével együtt nő.

dc_33_10

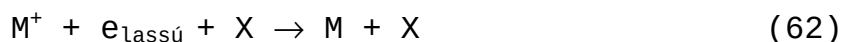
5. Az intenzitások áramfüggése is mutat egy $I_k \approx 20-30$ mA áramküszöböt. Ha $I \leq I_k$ akkor az intenzitás zérus. Ha $I > I_k$ akkor az intenzitás nem nulla és a kisülési árammal együtt nő.
6. A Ca és a Mg kivételével, az oldatbeli fémeknek csak az atomi vonalai jelennek meg az emittált spektrumban.

A 3. és a 4. eredmény, a már említettek szerint azt mutatja, hogy az emittált fémvonalak intenzitásai akkor növekednek, ha a kisülésben a kT_e átlagos elektronenergia csökken. Azaz, az emittált fémvonalak intenzitásait egy olyan folyamat határozza meg, amelynek a mértéke nő, ha a kT_e csökken.

Az intenzitásokat meghatározó folyamatok kiderítéséhez vegyük figyelembe a következőket.

Az elektrolitkatód feloldott fémsókként tartalmazza a fémeket. Ez egy vizes oldat, ebben a fémek pozitív ionokként (M^+) vannak jelen. A kisülés során fellépő katódporlás hatására, az oldatbeli M^+ pozitív fémionok kilépnek az oldatkatódból. Azonban, a katód előtt a H_2O^+ molekulaionok nagy, pozitív tértöltést alkotnak. A katódból, a katódporlás hatására kiszabadított M^+ ionokat ez a pozitív tértöltés taszítja, ezért ezen a tértöltésen nem képesek áthaladni. Az áthaladásuk csak akkor lehetséges, ha a katód sötéttérben az M^+ ionok rekombinálódnak, semlegesítődnak. Az így keletkezett semleges M fématomok a negatív fénybe diffundálnak, ahol az optikai átmeneteik elektronütközéssel gerjesztődnek.

A lehetséges rekombinációs folyamatok közül, a háromtest ütközéses tűnik a legvalószínűbbnek [33,35,36]:



ahol M^+ a pozitív fémion, $e_{\text{lassú}}$ a katód sötéttérbeli lassú elektron, X pedig a harmadik ütköző test. Ez utóbbi elnyeli a rekombináció során felszabaduló energiát.

A fenti folyamatok, azaz katódporlás, rekombináció, diffúzió és elektronütközéses gerjesztés határozzák meg az emittált fémvonal intenzitását.

Ennek alapján, állandósult állapotban, a katód sötéttérben, a semleges atomok n_a sűrűségét a következő egyenlet írja le:

$$\frac{dn_a}{dt} = r \cdot n_e \cdot n_m^+ \cdot n_x - \frac{D}{\Lambda^2} \cdot n_a = 0 \quad (63)$$

Ebben az egyenletben, az első tag a semleges M atomok rekombinációval történő keletkezését, a második pedig az M atomok diffúziós veszteségét adja meg. A rekombináció együtthatója az r , n_m^+ a pozitív fémionok, n_e az elektronok, n_x a harmadik test és n_a

dc_33_10

a semleges fématomok sűrűsége. D a semleges fématomok diffúziós állandója, Λ pedig a karakterisztikus úthosszuk.

A negatív fényben, az atomi fémvonalak átmenetei elektronütközéssel gerjesztődnek. Állandósult állapotban, ezt az alábbi egyenlet írja le:

$$\frac{dn}{dt} = n_a \cdot n_e \cdot \langle \sigma_e \cdot v_e \rangle - \frac{1}{\tau} = 0 \quad (64)$$

ahol n az elektronütközéssel gerjesztett optikai átmenet felső állapotában lévő atomok sűrűsége, τ a felső állapot élettartama.

$$\langle \sigma_e \cdot v_e \rangle = \int_{E_k}^{\infty} \sigma(E) \cdot f(E) \cdot E^{1/2} \cdot dE \quad (65)$$

itt $\sigma(E)$ a felső nívó elektronütközéses gerjesztési hatáskeresztmetszete a gerjesztési energia függvényében, $f(E)$ az elektronok energiaeloszlása, E_k a gerjesztés küszöbenergiája.

A (63) egyenletet megoldva n_a -ra és azt behelyettesítve a (64) egyenletbe, azt kapom, hogy:

$$n = r \cdot n_e \cdot n_m^+ \cdot n_x \cdot \frac{\Lambda^2}{D} \cdot n_e \cdot \langle \sigma_e \cdot v_e \rangle \cdot \tau \quad (66)$$

Az emittált atomi fémvonal intenzitása így a következő:

$$Int = K \cdot r \cdot n_e \cdot n_m^+ \cdot n_x \cdot \frac{\Lambda^2}{D} \cdot n_e \cdot \langle \sigma_e \cdot v_e \rangle \cdot \tau \cdot h\nu \cdot A \quad (67)$$

Itt K jelöli a semleges fématomok azon részét, amely diffúzióval eljut a negatív fénybe, A az átmeneti valószínűség, $h\nu$ az átmenet során kibocsátott foton energiája.

Mivel sem a $\sigma(E)$, sem az $f(E)$ pontos alakja nem ismert, ezért a következő feltevéseket tettem:

1. Atmoszférikus nyomáson, az ütközések igen magas száma miatt, az elektronok energiaeloszlása Maxwell-szerű [14]. (Ezt alátámasztja az, hogy ekkor $T_e = T_G$ [7,8,9]). Így:

$$f(E) \approx \text{áll.} \cdot (kT_e)^{-3/2} \cdot \exp\left(\frac{-E}{kT_e}\right) \quad (68)$$

2. Mivel a vizsgált átmenetek optikailag megengedettek, ezért, az elektronütközéses gerjesztési hatáskeresztmetszetük energiafüggését a következő függvénnyel közelítem:

$$\sigma \approx \text{áll.} \cdot E^{1/2} \cdot \exp\left(\frac{E}{E_m - E_k}\right) \quad (69)$$

dc_33_10

ahol E a gerjesztési energia, E_m a maximális hatáskeresztmetszethez tartozó gerjesztési energia, E_k a gerjesztési küszöbenergia.

3. Felhasználva a $j_c \approx j^+ \approx \text{áll.} \cdot \sqrt{p}$ (39) és a $p=nRT$ összefüggéseket, így az n_e elektronsűrűség és az n_x semleges gáZRészecskék sűrűsége a nyomással az alábbi módon arányos:

$$n_e \sim \sqrt{p} \quad , \quad n_x \sim p \quad (70)$$

Első közelítésben, ezeket a feltevéseket használva, megállapítható, hogy E_m , $E_k > kT_e$ és $(E_m - E_k) > kT_e$, így az

$1/(E_m - E_k)$ elhanyagolható az $1/(kT_e)$ - hez képest, valamint a kT_e is elhanyagolható az E_k -hoz képest. Továbbá, a nyomás és a kT_e közötti összefüggésre használok a (37) közelítést.

A semleges fématomok a (62) reakcióval, egy háromtest ütközéses rekombinációval keletkeznek. Itt a harmadik test lehet egy elektron és lehet egy semleges gáZRészecske is. H.S.W.Massey szerint a háromtest ütközéses rekombináció r együtthatójának a kT_e -től való függését a harmadik test típusa határozza meg [33]. E szerint, ha a harmadik test egy semleges atom, akkor:

$$r \approx (kT_e)^{-5/2} \quad (71)$$

Ha pedig a harmadik test az elektron, akkor:

$$r \approx (kT_e)^{-9/2} \quad (72)$$

Annak eldöntésére, hogy a harmadik test vajon elektron vagy pedig semleges gáZRészecske, a (68),(69),(70) valamint a (71) vagy a (72) kifejezéseket helyettesítettem a (67) egyenletbe. Az ütközéses rekombinációval számított intenzitás csak akkor egyezett a mért intenzitással, ha a (72) kifejezést használtam. Azaz a háromtest ütközéses rekombinációban a harmadik test is egy elektron. Ekkor, a (67) egyenletbe helyettesítve a (68),(69),(70) és (72) kifejezéseket, az emittált intenzitásra kaptam, hogy:

$$Int \approx \text{áll.} \cdot p^{13/2} \cdot \exp(-Bp) \quad (73)$$

vagy:

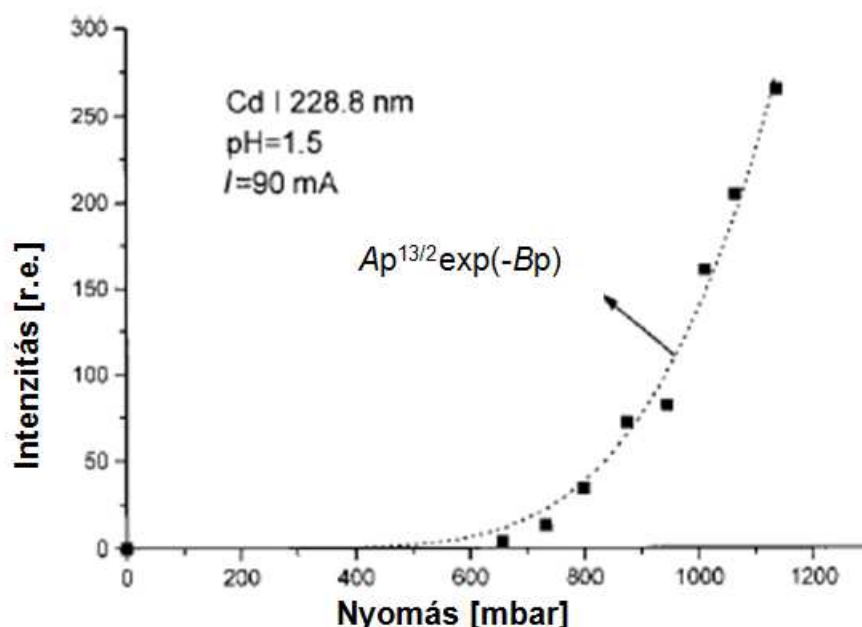
$$Int \approx \text{áll.} \cdot (kT_e)^{-13/2} \cdot \exp\left(\frac{-C}{kT_e}\right) \quad (74)$$

ahol B és C állandók, amelyek magukban foglalják az E_k gerjesztési küszöbenergiát. (Az eredeti közleményben [T7] szereplő $Int \approx \text{const} \cdot p^8 \cdot \exp(-Bp)$ összefüggés hibás).

dc_33_10

A 32. ábra szerint a (73) egyenlet alapján számolt intenzitás a $p=600-1200$ mbar nyomástartományban jól egyezik a kísérleti eredményekkel.

Ezenfelül, a (73) egyenlet megjósolja egy intenzitás maximum felléptét is a nyomás függvényében. Azt a nyomást, ahol az intenzitás maximuma jelentkezik, a B állandó határozza meg. Ha a B értéke nő (E_k értéke egyre nagyobb), akkor az intenzitás maximum egyre alacsonyabb nyomásokon jelentkezik. Mivel az E_k értéke elemfüggő, ezért várható, hogy az intenzitás maximumhoz tartozó nyomás is elemfüggő lesz. A maximum után az intenzitás csökken. Ez a viselkedés azzal magyarázható, hogy a p nyomás növelésével az intenzitás addig nő, amíg a rekombináció által létrehozott semleges atomok számának növekedése ellensúlyozni képes a semleges atomok csökkenő mértékű elektronütközéses gerjesztését.



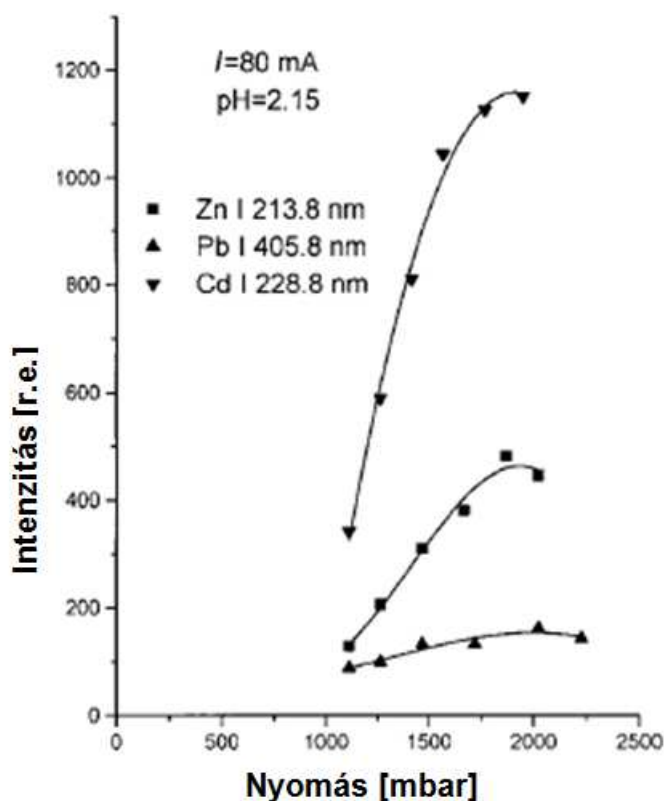
32. ábra: Az emittált Cd-I 228,8 nm vonal intenzitása a nyomás függvényében. A fekete négyszögek a mért értékeket, a szaggatott vonallal rajzolt görbe a (73) egyenletből számolt értékeket jelölik.

Megvizsgáltam a (73) egyenlet által megjósolt intenzitás maximumok megjelenését. Azonban, az analitikailag használható $pH=1,5-2,4$ tartományban, a $p>1200$ mbar nyomásokon az anód vörösen izzott. Ennek elkerülése érdekében a $p>1200$ mbar nyomásokon a $pH=2,15$ értéket választottam. Ez azonban azt jelenti, hogy a teljes $p=200-2300$ mbar nyomástartományban, a mérések nem végezhetőek el azonos feltételek mellett. A $p=1200-2300$ mbar nyomástartományban, $pH=2,15$ esetén a Zn-I 213,8 nm, a Pb-I 405,8

dc_33_10

nm vonalak esetén egy intenzitás maximumot figyeltem meg. A Cd-I 228,8 nm vonal intenzitásának nyomásfüggése pedig telítődést mutatott (33.ábra).

Ahhoz, hogy a teljes $p=200\text{--}2300$ mbar nyomástartományban azonos körülmények között mérni lehessen az emittált intenzitásokat, egy más, az eddiginél sokkal hatásosabb anódhűtés szükséges. Ez viszont a kísérletekben alkalmazottnál jóval bonyolultabb nyomásszabályozó rendszert igényelt volna.



33.ábra: Az emittált Zn-I 213,8 nm, Cd-I 228,8 nm és a Pb-I 405,8 nm vonalak intenzitásai a nyomás függvényében, $I=80$ mA, oldat $pH=2,15$.

A kísérletek szerint az emittált fémvonalak intenzitásai küszöbértéket mutattak az oldat pH , a nyomás és a kisülési áram függvényében. Az előbb ismertetett modell alapján, ezt a következő módon magyaráztam.

A nyomásküszöb ahhoz az elegendően alacsony kT_e -hez tartozik, amelynél a mérhető intenzitáshoz szükséges számú semleges atomot a rekombináció már képes létrehozni. A nagyobb nyomáshoz tartozó, csökkenő kT_e miatt, a rekombináció által előállított semleges atomok száma nő, ez az intenzitás növekedéséhez vezet. Az intenzitás maximum azon a nyomáson jelentkezik, ahol a nagyobb rekombinációs mértékhez tartozó nagyobb semleges atomok száma és

dc_33_10

ezek csökkenő mértékű, elektronütközéses gerjesztése egymást kiegyensúlyozza.

Ez magyarázatot ad arra, hogy a $p=25-125$ torr nyomástartományban működő, GDE kísérletekben, ha akarták volna, akkor sem tudták volna megfigyelni az elektrolitban feloldott fémek vonalait a kisülés emittált spektrumában.

Az oldat pH csökkentés az U_{cf} katódosítást, így a kisülésbeli kT_e átlagos elektronenergiát csökkenti. Ezért, a pH küszöb fellépte a fentivel azonos módon értelmezhető, csak a nyomás növelését a pH csökkentéssel kell helyettesíteni.

Az áramküszöböt azzal magyarázom, hogy $I < (20-30)$ mA kisülési áramoknál a katódporlás mértéke már igen alacsony. Így igen kis számú M^+ fémion hagyja el a katódot. Másrészt, a kis áramok esetén az elektronok sűrűsége is alacsony, emiatt a rekombináció mértéke is jelentősen lecsökkenhet, a mérhető intenzitás kialakulásához nem keletkezik és nem gerjesztődik elegendő számú semleges fématom.

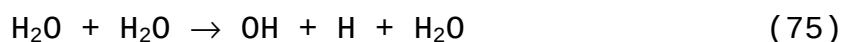
Az oxigénion vonalain kívül, csak a Ca-II 393,4 nm és a Mg-II 297,6 nm, 280,3 nm ionvonalak figyelhetők meg az ELCAD emittált spektrumában. A K, Na és más fémek ionvonalai nem jelennek meg az emittált spektrumban, annak ellenére, hogy az ionizációs potenciáljuk alacsonyabb, mint a Ca és a Mg elemeké. Ennek az oka az, hogy a K, Na és a többi fém egyszeresen ionizált részecskéinek külső elektronhéja a nemesgázokéhoz hasonlóan, teljesen betöltött. Így ezen ionok gerjesztett nívóinak energiája magas (20-30 eV). Az ELCAD plazma nem tartalmaz kellő számú és energiájú elektront az ilyen magas energiájú nívók gerjesztéséhez.

A háttér $H_\beta=486,1$ nm vonalának intenzitása a nyomással csökkent. Ezt azzal magyarázom, hogy ezen átmenet felső nívójának energiája 12,5 eV. Ez az átmenet elektronütközéssel gerjesztődik. A nyomás növelésével a kT_e csökken, így a felső nívó gerjesztésének mértéke is csökken, ami egyre kisebb intenzitást eredményez.

Az OH-306 nm sávfej intenzitása viszont a nyomással nőtt. Ezt az alábbi folyamatokkal magyaráztam.

A H_2O^+ molekulaionok (27) reakcióval végbemenő disszociatív rekombinációja révén H és OH keletkezik. A folyamat együtthatója a (38) kifejezés szerint a nyomás négyzetgyökével arányos ($r \approx \sqrt{p}$), ezért a nyomás növelésével a keletkezett OH gyökök száma és emiatt az általuk emittált intenzitás is nő.

A másik folyamat a H_2O molekulák termolízise:



E reakció sebességi állandója az alábbi módon függ a T_0 gázhőmérséklettől [37]:

dc_33_10

$$k_{th} = A \cdot \left(\frac{T_G}{298} \right)^2 \cdot \exp \left(\frac{-E_a}{R \cdot T_G} \right) \quad (76)$$

ahol $A=5,8 \times 10^{-9}$, $E_a=440$ KJoule, $R=8,31 \times 10^{-3}$ Kjoule/mol.

$T_G=1000$ K esetén $k_{th}=6 \times 10^{-31}$ cm³s⁻¹molekula⁻¹, $T_G=2000$ K -nál $k_{th}=8 \times 10^{-19}$ cm³s⁻¹molekula⁻¹, és $T_G=7000$ K gázhőmérsékleten $k_{th}=1,6 \times 10^{-9}$ cm³s⁻¹molekula⁻¹. Azaz, a gázhőmérséklet emelkedésével, a (75) termolízis (76) sebességi állandója óriási mértékben nő. Ugyanakkor, ha a gáznyomást 400 mbar-ról 1100 mbar-ra növelem, akkor megnő a H₂O molekulák sűrűsége, de a T_G is emelkedik. Emiatt a k_{th} sebességi állandó nagy mértékben növekedik, így a (75) reakció pedig jóval nagyobb számú OH gyököt hoz létre, ezért az emittált OH intenzitás nő.

A spektrálisan fel nem bontott O-II 441,5-441,7 nm ionvonalak intenzitása a nyomás növelésének hatására csökkent. Ezen átmenetek felső nivóinak energiája 26,249 eV, illetve 26,2254 eV [38]. Az eredmény egyik lehetséges értelmezése a következő:

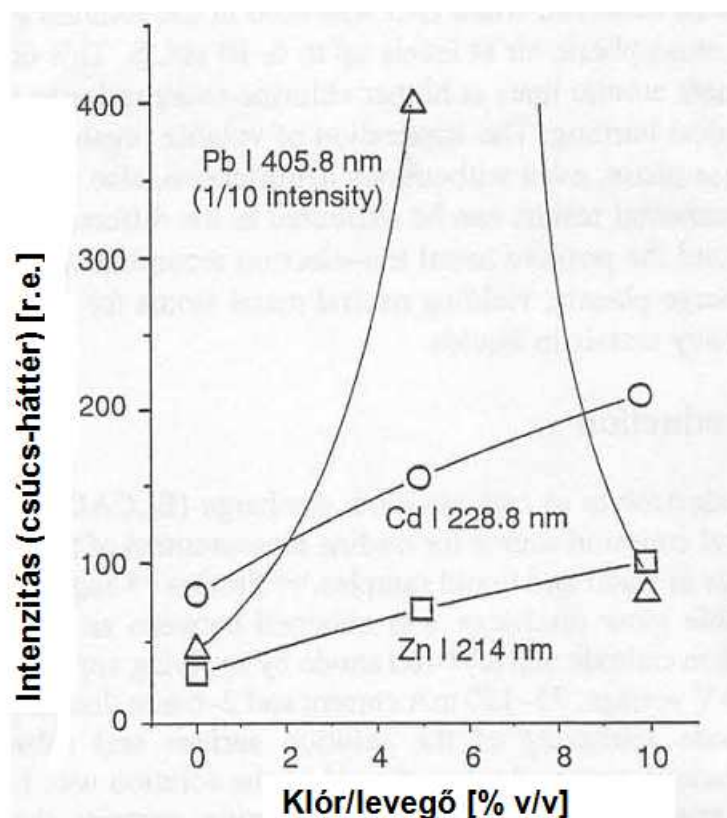
Az O⁺ ionok létrejöhetnek a H₂O molekulák elektronokkal való ütközése révén [31]:



A (77) reakció küszöbenergiája magas, 22,5 eV. A (77) reakcióval keltett O⁺ ionok pedig egy további elektronütközéssel gerjesztődnek az átmenetek felső nivóira. Az utóbbihoz szükséges energia, figyelembe véve az O-atom 13,681 eV ionizációs potenciálját [38], csak 9,8 eV. A nyomás növeléséhez tartozó k_{Te} csökkenése miatt, a fenti O-II ionos átmenetek gerjesztése és így az emittált intenzitás is csökken. Azonban, ez a magyarázat nincs összhangban a fémion vonalakra tett, korábbi megállapítással, miszerint az ELCAD plazmában nincsenek ~20 eV (nagy) energiájú elektronok. A lehetséges értelmezéséhez a hőmérséklet és az emittált vonalak és sávok intenzitás eloszlásainak vizsgálata során visszatérek.

Végül, az ELCAD által emittált, atomi fémvonalak intenzitásainak igen érdekes, Cserfalvi által megfigyelt viselkedését kívánom értelmezni.

A kísérletben, Cserfalvi, az eddig ismerttetett módon működő ELCAD (oldat savazott, pH=1,5) gázfázisához Cl₂ gázt adagolt. Azt észlelte, hogy a Cl₂ beadagolás hatására, az emittált Zn-I 213,8 nm, Cd-I 228,8 nm és a Pb-I 405,8 nm vonalak intenzitásai a hozzáadott Cl₂ gáz mennyiségével együtt nőttek. A Pb-I 405,8 nm vonal intenzitásában egy óriási csúcs jelentkezett [39](34. ábra):



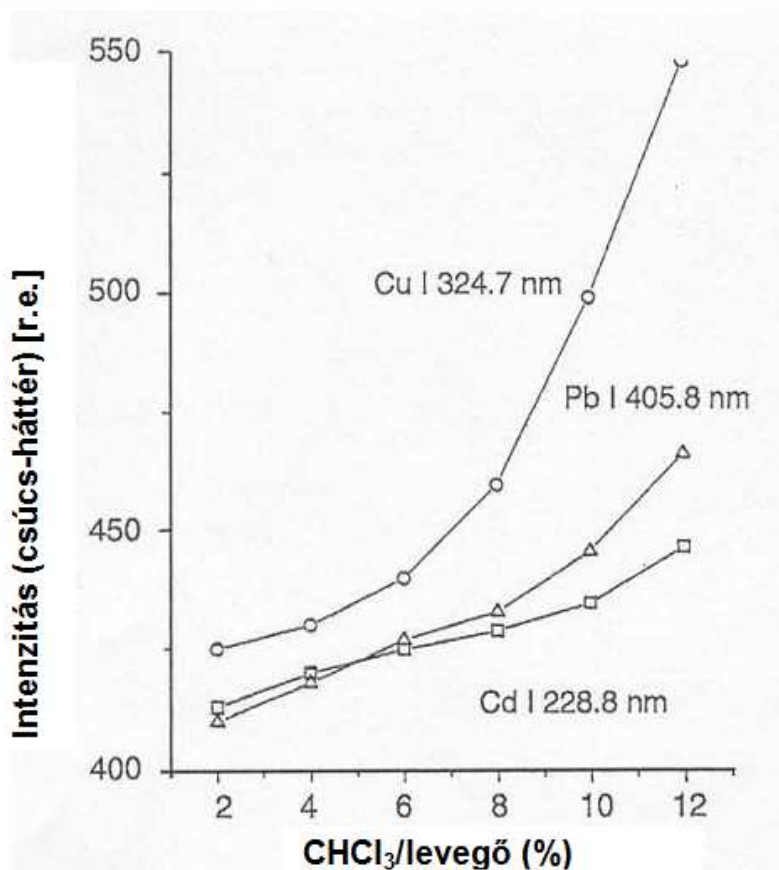
34. ábra: Az emittált Zn-I 213,8 nm, Cd-I 228,8 nm és a Pb-I 405,8 nm vonalak intenzitásai, a gázfázishoz hozzáadott Cl₂ gáz mennyiségének a függvényében [39].

A gázfázishoz adagolt Cl₂ gáz mennyiségét tovább növelve, a wolframánód felrobbant. Ezt annak tulajdonítottam, hogy a Cl₂ gáz elektronegatív, ezért a gázfázisban a Cl₂ molekulák lassú elektronokkal (~0,05 eV) való ütközése során negatív Cl⁻ ionok keletkeznek:



Egy bizonyos mennyiségű Cl₂ adagolásakor, a (78) reakció már annyi negatív Cl⁻ iont termel, hogy ezek a kisülésben képesek átvenni az elektronok szerepét. Ezek, az elektronnál jóval nagyobb tömegű, negatív Cl⁻ ionok anódba csapódása okozta a wolfram anódszál felrobbanását.

Cserfalvi az előzőhöz hasonló viselkedést figyelt meg, ha az ELCAD plazma gázfázisához CHCl₃ gázt adagolt [39] (35. ábra):



35 . ábra: Az emittált Cd-I 228,8 nm, Cu-I 324,7 nm és a Pb-I 405,8 nm vonalak intenzitásai a gázfázishoz adagolt CHCl₃ mennyiségének a függvényében [39].

A fenti eredményeket azzal magyarázom, hogy a gázfázishoz adagolt halogénmolekulák a kisülés minden részébe szétdiffundálnak, így eljutnak a katód sötéttérbe is. Itt a lassú elektronok száma elegendő ahhoz, hogy a (78) reakció megfelelő mennyiségű, negatív Cl⁻ ionokat hozzon létre. A katód sötéttérben azonban jelen vannak az oldatból, a katódporlás hatására kilépett M⁺ pozitív fémionok is. A pozitív M⁺ fémionok és a negatív Cl⁻ ionok között ion-ion rekombináció történik:



A (79) ion-ion rekombináció sebességi állandója 10^{-7} - 10^{-8} cm³s⁻¹. Ez több nagyságrenddel nagyobb, mint a (62) reakcióval leírt fémion-két elektron rekombináció 10^{-12} - 10^{-13} cm³s⁻¹ sebességi állandója [1,35]. Ezért a (62) ion-elektron rekombinációhoz viszonyítva, a (79) reakció jelentősen több semleges fématomot eredményez, ez pedig az intenzitás növekedéséhez vezet.

dc_33_10

Méréseim eredményeiből megállapítottam, hogy az elektrolitkatódban feloldott fémek ELCAD plazma által emittált vonalainak intenzitását az oldatból katódporlással kilépett M^+ fémionok lassú elektronokkal történő, a katód sötéttérben lezajló, rekombinációja határozza meg. Ennek a mértéke $r \sim (1/kT_e)^{-9/2} \sim p^{9/2}$. Ezért az intenzitások megjelenésének nyomás és pH küszöbe azt jelenti, hogy ezekhez tartozó kT_e már elegendően alacsony ahhoz, hogy a rekombináció a mérhető intenzitáshoz szükséges számú semleges fématomot hozzon létre. Az $r \sim (1/kT_e)^{-9/2} \sim p^{9/2}$ miatt, az intenzitások a növekvő nyomással és csökkenő pH-val növekednek. Ezek az intenzitások annál, a $p=1\text{atm}$ nyomásnál nagyobb, nyomáson érik el a maximális nagyságukat, ahol a rekombinációval keletkezett semleges fématomok nagyobb száma éppen kiegyensúlyozza az elektronütközéses gerjesztés csökkent mértékét.

3.4. A T_g gáz és a T_e elektronhőmérséklet meghatározása

3.4.1. A T_e és a T_g a pozitív oszlopban

Az ELCAD plazma pozitív oszlopában, spektroszkópai módszerrel meghatároztam a T_e elektronhőmérsékletet. Az oldat 30 $\mu\text{g/ml}$ rézet és annyi sósavat tartalmazott, hogy az oldat $\text{pH}=1,75$ lett. A kisülés által emittált Cu-I 510,5 nm és 515,3 nm vonalak mért intenzitásarányából határoztam meg a T_e elektronhőmérsékletet [40]. Atmoszférikus nyomáson az elektronok energiaeloszlása igen jó közelítéssel Maxwell-szerűnek tekinthető [14] és $T_e=T_g$ [7,8,9]. Továbbá a Cu-I 510,5 és 515,3 nm átmenetek felső szintjei csak elektronütközéssel gerjesztődnek, ezért a felső nívókon lévő atomok sűrűsége a Boltzmann-eloszlással közelíthető. Így a két rézvonal mért intenzitásának hányadosából a T_e elektronhőmérséklet kifejezhető:

$$T_e \approx \left(\frac{E_2 - E_1}{k} \right) \cdot \frac{1}{\ln \left(\frac{I_1 \cdot A_2 \cdot \nu_2 \cdot g_2}{I_2 \cdot A_1 \cdot \nu_1 \cdot g_1} \right)} \quad (80)$$

ahol I_1 a $\lambda=510,5$ nm vonal mért intenzitása, $\nu_1=19581,121$ cm^{-1} az átmenet frekvenciája, $E_1=30783,686$ cm^{-1} az átmenet felső szintjének energiája, $g_1=2J+1=4$ a statisztikai súly, $A_1=0,020 \times 10^8$ s^{-1} az átmenet valószínűsége. A $\lambda=515,3$ nm vonal esetében a mért intenzitás az I_2 , és $\nu_2=19399,898$ cm^{-1} , $E_2=49935,200$ cm^{-1} , $g_2=2J+1=4$, $A_1=0,6 \times 10^8$ s^{-1} [38].

Eredményül azt kaptam, hogy a kisülés pozitív oszlopában az elektronhőmérséklet:

dc_33_10

$$T_e \approx 5000 K \quad (81)$$

A T_e fenti módon történő meghatározásának fő hibája az átmeneti valószínűségek pontatlanságából ered. Ezek pontossága $\pm 20\%$ [41].

Mivel az atmoszférikus nyomáson az elektron és gázhőmérséklet értéke azonos [7,8,9], ezért a pozitív oszlopbeli gázhőmérsékletet a (81) által adottal azonosnak tekintettem:

$$T_G = T_e \approx 5000 K \quad (82)$$

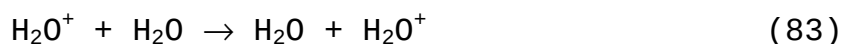
Ezt az eredményt igen egyszerűen ellenőriztem. A kisülés közepébe egy Al_2O_3 vékony, kerámiacsövet dugtam. Ez, a kisülésbe érve, azonnal megolvadt. Mivel az Al_2O_3 kerámia olvadáspontja 2500 K, ez arra utal, hogy a kisülés közepén a gázhőmérséklet $T_G > 2500 K$.

3.4.2. T_e és T_G a katódfelület-katód sötéttér határrétegben

A katódfelület-katód sötéttér határrétegben, korábbi eredményeim felhasználásával, az alábbi gondolatmenet segítségével, megbecsültem a T_G gázhőmérséklet értékét.

Ha a H_2O^+ molekulaionok ütközés nélkül haladnának keresztül a katód sötéttéren, akkor 515 eV energiával csapódnának a katódba. Ezzel szemben az ionok becsapódási energiája csak 90 eV. Ez a különbség arra utal, hogy a H_2O^+ molekulaionok, a katódba való becsapódásuk előtt, számos ütközésben vesznek részt. Az ELCAD plazmában a H_2O^+ molekulaionok a saját gázukban, vízgőzben mozognak. Ilyen esetekben, a pozitív ionok szimmetrikus töltéskicserélő ütközésekben veszítik el a kinetikus energiájuk legnagyobb részét [1].

Az ELCAD esetében a szimmetrikus töltéskicserélő ütközések a következők:



A (83) reakció σ hatáskeresztmetszetének pontosan értéke nem, csak a nagyságrendje ismert [18,35]:

$$\sigma \approx 10^{-15} cm^2 \quad (84)$$

Egy nagy elektromos térben, mint amilyen az ELCAD katódnál is van ($10^7 Vm^{-1}$), a pozitív ionok elektromos tértől nyert energiája jóval nagyobb, mint a termikus energiájuk. Mivel az ELCAD esetében a pozitív ionok kinetikus energiájukat a (83) ütközésekben veszítik el, a tértől nyert energiájukat a két (83)

dc_33_10

típusú ütközés közötti l szabad úthossz és az E térerősség határozza meg [1,2].

Az (50) szerint $E_c = 1,03 \times 10^7 \text{ Vm}^{-1}$. A. von Engel levezetését követve [2], a pozitív ion a katódba csapódási, végső kinetikus energiáját az utolsó l szabad úthosszon a tértől nyeri. Ez az utolsó l a katód felület és a becsapódás előtti, utolsó szimmetrikus töltéscsereelő ütközés helye közötti távolság. Ezt az l értéket, mivel a termikus energia elhanyagolható, az $E_{ion} = 90 \text{ eV}$, $d = 10^{-4} \text{ m}$, és $E_c = 1,03 \times 10^7 \text{ Vm}^{-1}$ ismeretében a következő egyenlettel számítottam ki:

$$E_{ion} = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2 = -e \int_0^l E_c \cdot \left(1 - \frac{x}{d}\right) \cdot dx \quad (85)$$

A (85) kifejezés az l -re egy másodfokú egyenletet ad. Ennek két megoldása közül csak az a helyes, amelyre teljesül, hogy $l \ll d$. Ennek alapján:

$$l = 9 \cdot 10^{-6} \text{ m} \quad (86)$$

Az l értéke azonban függ a (83) szimmetrikus töltéscsereelő ütközések σ hatáskeresztmetszetétől és a target molekulák (jelen esetben a vízmolekulák) N sűrűségétől [18,35]:

$$N = \frac{1}{l\sigma} \quad (87)$$

Másrészről, a H_2O molekulák N sűrűsége a p nyomás és az abszolút T_g gáz hőmérséklet függvényében a következő összefüggéssel adott [1]:

$$N[\text{cm}^{-3}] = \frac{3,3 \cdot 10^{16} [\text{cm}^{-3} \cdot \text{torr}^{-1}] \cdot p[\text{torr}] \cdot 293[\text{K}]}{T_g[\text{K}]} \quad (88)$$

A (87) és (88) egyenletekből, $p = 760 \text{ torr}$ nyomás esetén, megkaptam a katódfelület-sötéttér határrétegbeli T_g gáz hőmérsékletet:

$$T_g \approx 7000 \text{ K} \quad (89)$$

Az atmoszférikus nyomáson $T_g = T_e$ [7,8,9], ezért ennek megfelelően becsültem meg a T_e nagyságát:

$$T_e = T_g \approx 7000 \text{ K} \quad (90)$$

A (82) és (89) adatok összehasonlítása azt mutatja, hogy a T_g gáz hőmérséklet értéke, a pozitív oszloptól a katód felé haladva nő. Ez a viselkedés pedig egyezik a klasszikus, alacsony nyomású, fémelektródás ködfény kisülésekben megfigyelttel [4,6].

4. A KAPILLÁRIS CELLÁVAL VÉGZETT KÍSÉRLETEK

Az analitikában állandó igény a minél kisebb mintatérfogatban, a lehető legkisebb koncentráció kimutatása. Ez alacsonyabb kimutathatósági határt jelent, amihez nagyobb érzékenység szükséges. Ezek elérése érdekében készült el a kapilláris elrendezésű mérőcella. A kapilláris lecsapott végén kialakuló „holt mintatérfogat” mindössze csak $\sim 15 \mu\text{l}$ (16. ábra[27]).

A 2.1 pontban ismertetett kapilláris cella (16. ábra) részletei és a folyadék áramoltatáshoz alkalmazott dugattyús pumpa egy igen stabil kisülés kialakulását biztosították. A kisülés stabilitása következtében a jel/zaj viszony jelentősen javult, a kapilláris cellához tartozó, abnormális kisülés nagy áramsűrűsége az emittált fémvonalak intenzitásait csaknem egy nagyságrenddel megnövelte az előzőekhez képest.

A fent említettek miatt, ezt a cellát használva vizsgáltam meg a T_e elektron és a T_g gázhőmérsékletek, az emittált intenzitások eloszlását a kisülés függőleges tengelye mentén.

Az ELCAD plazma által kibocsájtott, rezonáns és nem rezonáns, atomi krómvonalak intenzitásait is ezzel a cellával tanulmányoztam.

Legelőször, a kapilláris cellával létrehozott kisülés típusát vizsgáltam.

4.1. A kapilláris kisülés típusának vizsgálata

Megfigyeltem, hogy a kapilláris elrendezésű cellával kapott kisülés a rendelkezésre álló, teljes folyadékkatód felszínt beborítja. Ez abnormális típusú ködfény kisülések tulajdonsága.

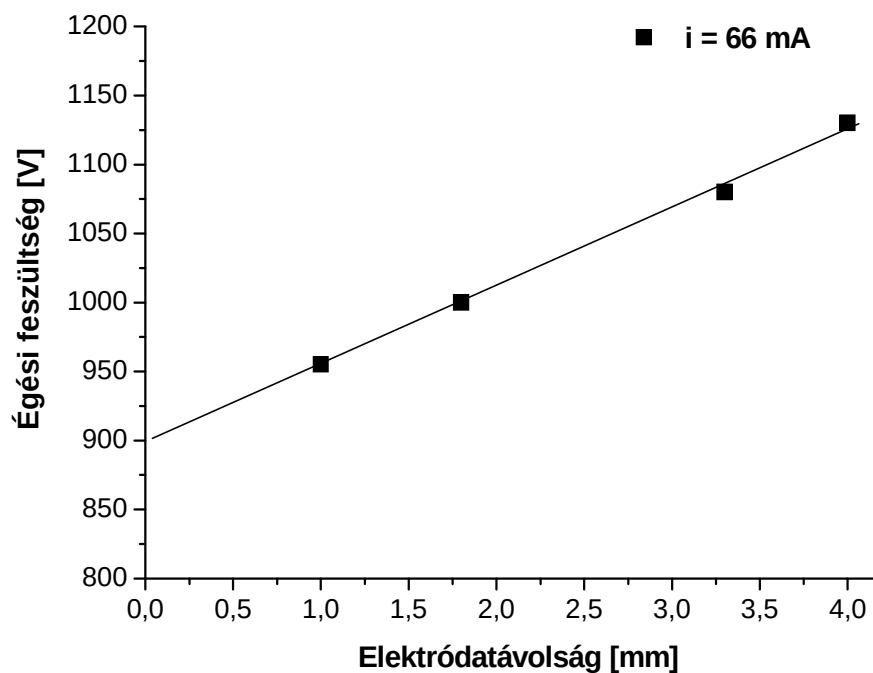
Megmértem az U égési feszültséget az elektródatávolság függvényében, $I=66 \text{ mA}$ áram és oldat $\text{pH}=1,5$ esetén (36. ábra).

A 36. ábra zérus távolságra extrapolált feszültségértéke adja meg a katódesést:

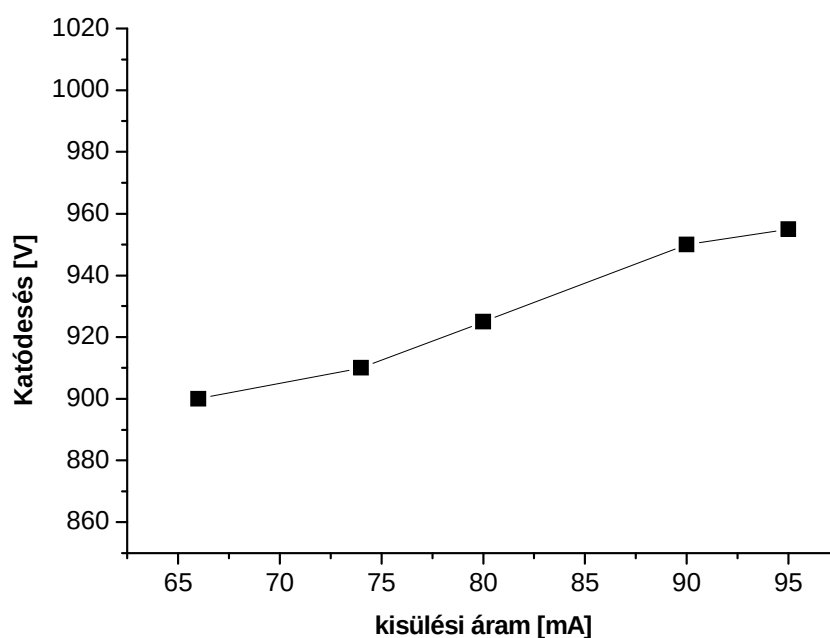
$$U_{cf} = 900V \quad (91)$$

Különböző kisülési áramoknál felvett égési feszültség-elektródatávolság görbékből meghatároztam az U_{cf} katódesés áramfüggését. Azt kaptam, hogy az U_{cf} az I kisülési árammal nőtt (37. ábra). Ez az abnormális típusú ködfény kisülésre jellemző viselkedés.

dc_33_10



36. ábra: A kapilláris elrendezésű ELCAD égési feszültsége az elektródatávolság függvényében, $I=66\text{mA}$ kisülési áram és oldat $\text{pH}=1,5$ esetében.



37. ábra: A kapilláris elrendezésű ELCAD katódeseése a kisülési áram függvényében.

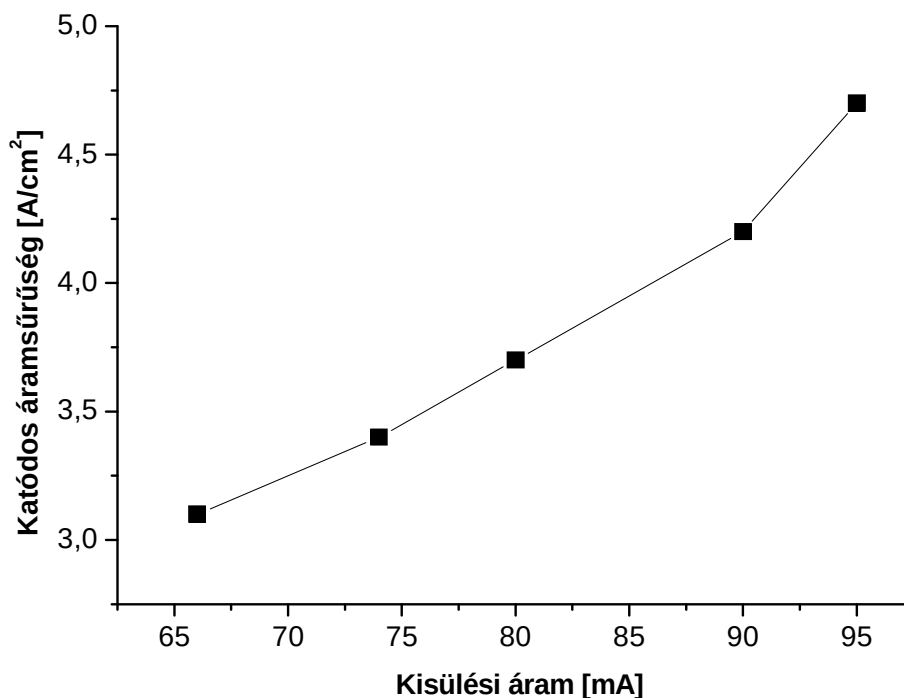
dc_33_10

CCD kamera és számítógép segítségével megmértem a katódfolt átmérőjét a kisülési áram függvényében. Ebből megadtam a j_c katódos áramsűrűséget az áram függvényében (38. ábra).

A j_c értéke az áram függvényében nem állandó, hanem az árammal együtt nő. Ez ismét az abnormális típusú ködfény kisülések fontos tulajdonsága.

A kapott eredményekből megállapítottam, hogy, a kapilláris ELCAD abnormális típusú ködfény kisülés.

Összehasonlításképpen, a normális típusú (nagy keresztmetszetű cellával kapott) ELCAD plazma esetén $U_{cf}=515$ V, $j_c=0,5$ A/cm², $I=80$ mA, míg a kapilláris ELCAD esetén $U_{cf}=925$ V, $j_c=3,7$ A/cm², $I=80$ mA. Azaz, a kapilláriselrendezésű, abnormális típusú ELCAD az U_{cf} értéke ~1,8-szor, a j_c értéke pedig ~7-szer nagyobb annál, mint amit a normális típusú ELCAD esetében kaptam.



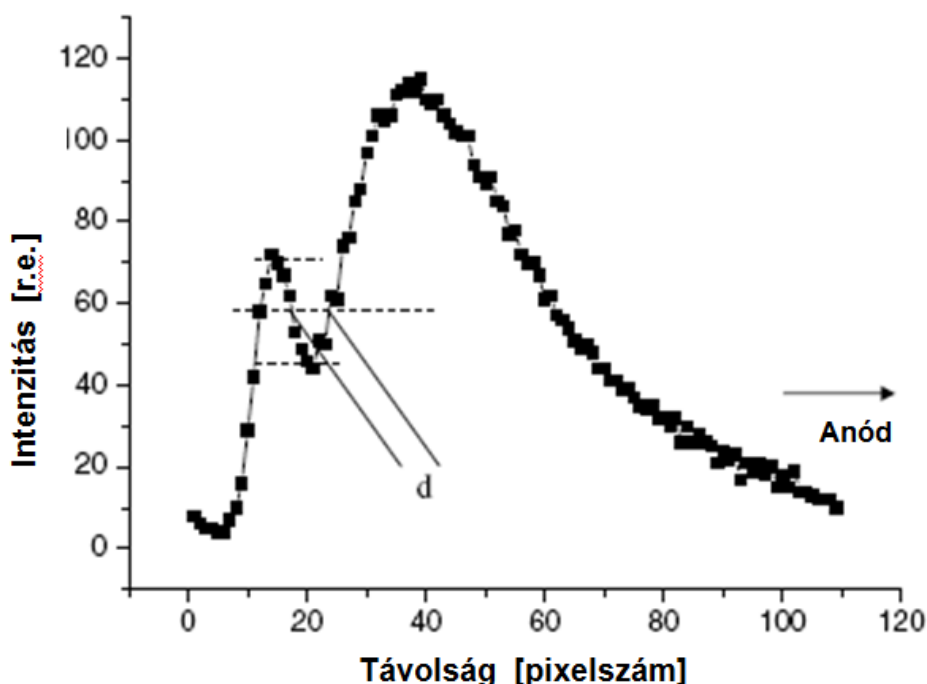
38. ábra: A kapilláris ELCAD katódos áramsűrűsége a kisülési áram függvényében.

A kapilláris ELCAD plazmabeli töltéssűrűségek és a katódfelület-sötéttér határrétegbeli T_g gázhőmérséklet meghatározásához szükséges a katód sötéttér d hosszának ismerete.

Az abnormális típusú kisülésben, a megnövekedett j_c katódos áramsűrűség miatt, a normális kisülésbelinél kisebb d várható [1].

dc_33_10

CCD kamera és számítógép segítségével a kisülés nagyított képét állítottam elő. Ezen, a FITSVIEW képfeldolgozó program alkalmazásával határoztam meg a sötéttér hosszának d értékét. Ez a program, egy kijelölt szakasz mentén a teljes fényintenzitás eloszlását adja meg [42]. A katódfelületre merőleges, a katódfelületet és a negatív fényt magában foglaló szakasz mentén kapott teljes fényintenzitás eloszlása a 39. ábrán látható. Ez a fényintenzitás eloszlás két csúcsot mutat: az első a katódfoltnak, míg a második a negatív fénynek felel meg. A sötéttér hosszának d értékét, a két csúcs közötti minimum félérték-szélessége határozza meg.



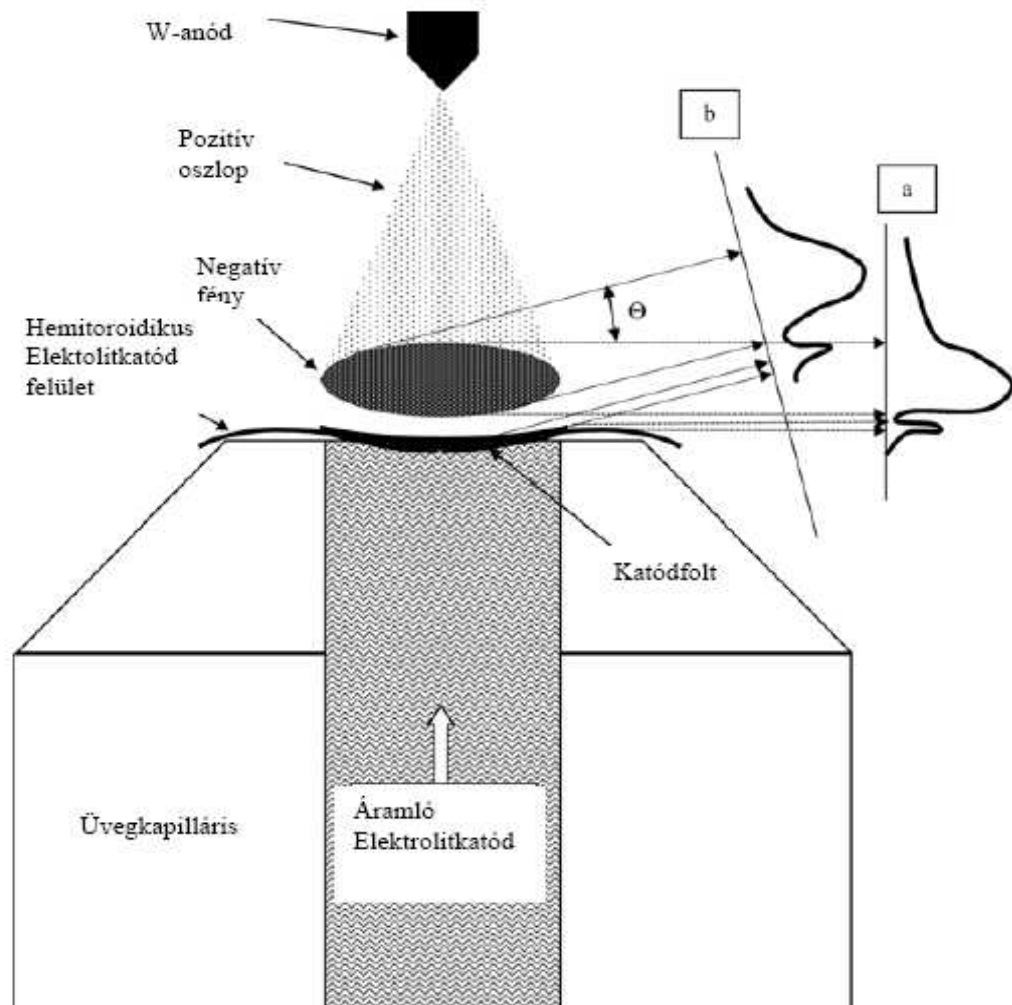
39. ábra: A kisülés CCD kamerával kapott képén, a FITSVIEW program [40] által előállított, teljes fény intenzitás eloszlása, a kisülés függőleges tengelye mentén, a katódtól való távolság függvényében. Az első csúcs a katódfolthoz, a második a negatív fényhez tartozik. A katód sötéttér hosszának d értéke, a két csúcs közötti minimum félérték-szélességével egyenlő.

A FITSVIEW program a felvett intenzitás eloszláshoz tartozó távolságokat is megadja. Ezeket a wolframánód ismert, 1,04 mm átmérőjének ismeretében hitelesítettem.

A d meghatározásához azonban figyelembe vettem, hogy a kisülés megváltoztatja a folyadékkatód felületét. A korábban említettek szerint, ott, ahol a katódporlás okozta folyadékból történő tömegáramlás lezajlik, a nyomás nagyobb, mint környezet

dc_33_10

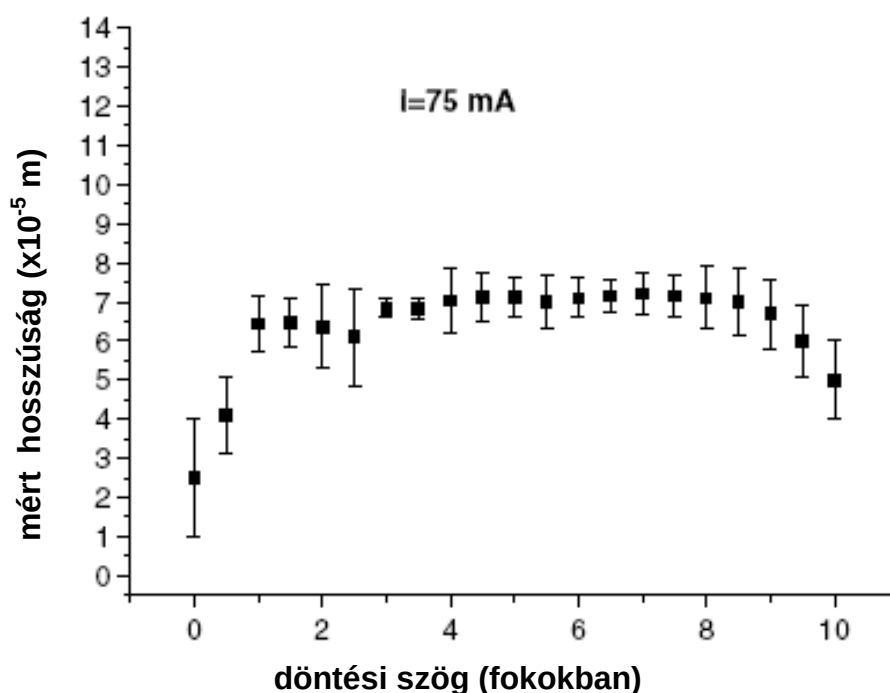
1atm nyomása. Emiatt, a katód folyadék felszíne hemi-toroidikus lesz (40. ábra).



40. ábra: A kisülés által létrehozott hemi-toroidikus oldatkatód felület. A katód folt és a negatív fény között, a megfigyelés irányától fényintenzitás eloszlása, (a): vízszintes irányú ($\Theta = 0^\circ$), (b): a vízszintes tengelyhez képest, adott Θ szögben történő megfigyelés esetén.

Az 40. ábra alapján, a mérést a Θ szög függvényében kell elvégezni.

A 41. ábra mutatja a mért $d(\Theta)$ függvényt, $I = 75$ mA kisülési áram esetén.



41. ábra: A katód sötéttér hosszának d értéke a vízszintes viszonyított, Θ^0 megfigyelési szög függvényében, $I=75$ mA kisülési áram esetén.

A 41. ábra szerint a maximum a $\Theta \approx (7-8)^0$ -nál jelentkezik, ezért a kisülés katód sötéttér hosszának valódi értéke:

$$d_{val} \approx 7 \cdot 10^{-5} m \quad (92)$$

A felvett intenzitás eloszlásból eredően, a (92) adat mérési hibája $\sim 20\%$. A (92) érték valóban kisebb, mint a nagy keresztmetszetű cella normális típusú kisülésében kapott 10^{-4} m, így a (92) mérési eredmény összhangban van az irodalommal [1].

Megvizsgáltam a $d=d(\Theta)$ függvényt különböző áramok esetén is, az $I=66-95$ mA áramtartományban. Mérési hibán belül, a 41. ábrával egyező eredményt kaptam. Ezt azzal magyaráztam, hogy a vizsgált áramtartományban a j_c katódos áramsűrűség változásához (40%) tartozó sötéttér hossz változása már olyan kicsi, amit a felhasznált méréstechnikával már nem lehet kimutatni.

A 3.2.1. fejezettrészben levezetett, a j_c katódos áramsűrűségekre vonatkozó (34) egyenlet felhasználásával meg is becsültem a katód sötéttér d hosszát. A (34) egyenlet:

$$j^+ \approx e \cdot \mu^+ \cdot \mu_e \cdot \frac{U_{cf}^2}{d^2} \cdot \frac{\alpha}{r} \quad (93)$$

dc_33_10

ahol μ_e és μ^+ az elektronok és a H_2O^+ molekulaionok mozgékonyasága, U_{cf} a katódosítás, α az ionizáció, míg r a (27) disszociatív rekombináció együtthatója, d pedig a sötéttér hossza. A (35) közelítést most a N_G gázsűrűségre alkalmazva:

$$\alpha \approx p \approx N_G \quad (94)$$

Az r együttható kT_e -től való függésében felhasználva, hogy $p=1$ atm nyomáson $T_e=T_G$, a (36) kifejezésre adódik, hogy:

$$r \approx (kT_e)^{-1/2} \approx (kT_G)^{-1/2} \quad (95)$$

A (37) közelítéssel élve és felhasználva, hogy $p=1$ atm nyomáson $T_e=T_G$, kapjuk:

$$p \approx \frac{1}{kT_e} \approx \frac{1}{kT_G} \quad (96)$$

A (94) és (96) kifejezések egybevetéséből és $p=1$ atm= p_{fix} értéket használva adódik, hogy:

$$\alpha \approx N_G \approx \frac{p_{fix}}{kT_G} \quad (97)$$

A (97) és (95) közelítéseket a (93) egyenletbe írva, átrendezés után kapjuk, hogy a d sötéttér hossz:

$$d \approx e \cdot \mu_e \cdot \mu^+ \cdot \frac{U_{cf}}{\sqrt{j_c}} \cdot \frac{p_{fix}}{(kT_G)^{1/4}} \quad (98)$$

A (98) egyenletet felírva a normális (nagy keresztmetszetű cellával létrehozott ELCAD, alsó index=1) és a kapilláris (abnormális) ELCAD esetére (alsó index=2), két egyenletet kapunk. Ezeket egymással elosztva, úgy, hogy első közelítésben, mindkettőben a mozgékonyaságokat azonosnak tekintjük, átrendezés után a kapilláris ELCAD d_2 sötéttér hosszának értékére adódik, hogy:

$$d_2 \approx d_1 \cdot \left(\frac{U_{cf,2}}{U_{cf,1}} \right) \cdot \sqrt{\frac{j_{c,1}}{j_{c,2}}} \cdot \left(\frac{T_{G,1}}{T_{G,2}} \right)^{1/4} \quad (99)$$

A normális (nagy keresztmetszetű cellával kapott) ELCAD esetén, a korábbi eredmények szerint:

$$U_{cf,1}=515 \text{ V}, \quad j_{c,1}=0,5 \text{ A/cm}^2, \quad d \approx 10^{-4} \text{ m}, \quad T_G \approx 7000 \text{ K} \quad (100)$$

ahol T_G a katódfelület-sötéttér határrétegbeli gáz hőmérséklet.

A kapilláris ELCAD megfelelő adatai:

$$U_{cf,1}=925 \text{ V}, j_{c,1}=3,7 \text{ A/cm}^2 \quad (101)$$

A kapilláris ELCAD esetében eddig még nem becsültem meg a határretegbeli $T_{G,2}$ értékét. Ha $T_{G,1} \approx T_{G,2}$ feltevessel élek, akkor a (99) egyenletben ez egy egyes szorzófaktort jelent. Azonban az abnormális (kapilláris) ELCAD plazmában, a normális ELCAD plazmához képest ~7-szer nagyobb áramsűrűség miatt, várhatóan $T_{G,2} > T_{G,1}$. Első közelítésben feltételeztem, hogy $T_{G,2} \approx 10^4 \text{ K}$. Így a (99) egyenletben a gázhőmérsékletek aránya $\approx 0,9$, tehát a d_2 becslésében csak egy 9%-os hibát követek el.

Tehát a $T_{G,2} \approx 10^4 \text{ K}$ értéket, a (100) és a (101) adatokat a (99) egyenletbe írva, a kapilláris ELCAD plazma sötéttér hosszának d_2 értékére kapom, hogy:

$$d_2 \approx 6 \cdot 10^{-5} \text{ m} \quad (102)$$

A becsült (102) és a mért (92) érték egymással igen jól egyezik.

4.2. Töltések eloszlása és hőmérsékletek a katód sötéttérben

4.2.1. A töltéssűrűségek becslése

A kapilláris ELCAD plazmabeli töltéssűrűségeket a 3.2.2. részben ismerttetett összefüggések felhasználásával becsülöm meg.

A kapilláris ELCAD plazmában kapott $U_{cf}=925 \text{ V}$, $d \approx 6 \cdot 10^{-5} \text{ m}$ értékekkel, a (49) kifejezés szerint, a kapilláris ELCAD-ban, a katódnál lévő elektromos térerősség:

$$E_c \approx 2,6 \cdot 10^7 \text{ Vm}^{-1} = 8,8 \cdot 10^2 \text{ cm}^{-1/2} \text{ g}^{1/2} \text{ s}^{-1} \quad (103)$$

Ahhoz, hogy a (85) egyenlettel meghatározzam a katódba csapódó H_2O^+ molekulaionok E_{ion} kinetikus energiáját, ismernem kellene a becsapódás előtti utolsó (83) töltéscicserélő ütközés és a katód közötti l utolsó, szabad úthosszat. Ezt csak becsülni tudom.

Ismét használom a feltevést, hogy a kapilláris ELCAD határretegében a T_G gázhőmérséklet nagyobb, mint a normális ELCAD-ban. A nagyobb T_G miatt az N gázsűrűség csökkenése és az l utolsó szabad úthossz növekedése várható. Továbbá, a mérések és becslés szerint, a kapilláris ELCAD-ban a d értéke a normális ELCAD-belinél kisebb. Azaz, az l utolsó szabad úthossz a katód sötéttér hosszával fordítottan arányos. Ezért, első közelítésben, felhasználva, hogy a normál ELCAD esetén a $d_1 \approx 10^{-4} \text{ m}$ és $l_1 = 9 \cdot 10^{-6}$

dc_33_10

m, a kapilláris ELCAD esetében pedig $d_2 \approx 7 \times 10^{-5}$ m, a kapilláris ELCAD-ban, az l_2 utolsó szabad úthosszra adódik, hogy:

$$l_2 \approx \left(\frac{d_1 \cdot l_1}{d_2} \right) \approx 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ m} \quad (104)$$

A (85) egyenletbe helyettesítve a (92), (103) és (104) adatokat, megkapom a katódra csapódó H_2O^+ molekulaionok kinetikus energiáját:

$$E_{ion} \approx 310 \text{ eV} \quad (105)$$

Ezt beírva az (51) kifejezésbe, a katódra csapódó H_2O^+ molekulaionok sebességére adódik, hogy:

$$v^+ \approx 5,5 \times 10^4 \text{ ms}^{-1} \quad (106)$$

A kapilláris ELCAD-ban mért $j_c = 3,7 \text{ A/cm}^2$ értéket az (52) képletbe írva, a katódra csapódó H_2O^+ molekulaionok sűrűsége:

$$n^+ \approx 4,3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3} \quad (107)$$

A (92) és a (103) adatokat az (53) képletbe helyettesítve, megkapom a katód előtti, H_2O^+ molekulaionokból álló, pozitív tértöltés sűrűségét:

$$n_{sp}^+ \approx 2,1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3} \quad (108)$$

A (107) és (108) aránya az $\left(\frac{n^+}{n_{sp}^+} \right) \approx 0,21$, azaz a katód előtti tértöltés egyötöde csapódik a katódra. Ez csaknem azonos azzal, amit a normális (nagy keresztmetszetű cella) esetében kaptam.

A kapilláris ELCAD esetében a γ_{an} szekunder elektronemisszió együttható értéke szintén nem ismert. Ezért ezt is csak becsülhetem. Az elektronok a folyadékkatódból az 1.4. pontban bemutatott körfolyamattal (14. ábra) lépnek ki. A korábban is említettek szerint, a kilépő elektronok száma függ a katódot bombázó H_2O^+ molekulaionok E_{ion} becsapódási energiájától is.

A kapilláris ELCAD esetében $U_{cf} = 925 \text{ V}$ és (105) szerint $E_{ion} \approx 310 \text{ eV}$, míg a normális ELCAD-ban $U_{cf} = 515 \text{ V}$, $E_{ion} = 90 \text{ eV}$ és $\gamma_{nor} = 0,07$. Ezek figyelembe vételével a γ_{an} értékére a következő becslést adtam:

$$\gamma_{an} \approx (310 \text{ eV} / 90 \text{ eV}) \times 0,07 \approx 0,24 \quad (109)$$

A (109) értéket az (57) képletbe írva, a katód sötéttérbeli elektron felsokszorozódás M mértéke:

$$M \approx 5,17 \quad (10)$$

dc_33_10

amely a normális ELCAD-ban ($M \approx 15,3$) kapottnál jóval kisebb.

Az (59) határfeltétel most a (108), (109) és (110) adataival a következő alakú:

$$n_e \approx M \cdot n_{e,c} \approx n_{sp}^+ \approx 2,1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3} \quad (111)$$

Mivel a katódból kilépő elektronok kezdeti $E_{e,i}$ kinetikus energiáját ismét nem ismerem, ezért itt is, az (55), (56) képletek alapján kiszámítottam a katódból kilépő elektronok v_e sebességét és $n_{e,c}$ töltéssűrűségét az $E_{e,i}$ függvényében. Azt kaptam, hogy a (111) határfeltétel akkor teljesül, ha $E_{e,i} \approx 6 \times 10^{-4}$ eV (a hozzátartozó kilépési sebesség $v_e \approx 1,5 \times 10^4 \text{ ms}^{-1}$). Ebben az esetben, a katódból kilépő elektronok sűrűsége:

$$n_{e,c} \approx 3,9 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3} \quad (112)$$

A katód sötéttér végén pedig a (111) szerint az elektronok sűrűsége:

$$n_e \approx 2,1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3} \quad (113)$$

A normális ELCAD plazmában (nagy keresztmetszetű cella) kapott töltéssűrűségek, az (52), (53), (59) és (60) adatai szerint: $n^+ \approx 1,1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$, $n_{sp}^+ \approx n_e \approx 5,7 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$, $M \approx 15,3$, $n_{e,c} \approx 3,7 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$. A kapilláris cella esetében pedig $n^+ \approx 4,3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$, $n_{sp}^+ \approx n_e \approx 2,1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, $M \approx 5,17$, $n_{e,c} \approx 3,9 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$. Ezek szerint, a kapilláris ELCAD plazmabeli töltéssűrűségek jóval nagyobbak, mint a normális ELCAD plazmában. Továbbá a normális esetben $E_{ion} = 90$ eV, $\gamma = 0,07$ és $M \approx 15,3$, a kapilláris (abnormális) ELCAD plazmában $E_{ion} = 310$ eV, $\gamma \approx 0,24$ és $M \approx 5,17$.

A becsléseimből azt kaptam, hogy a kapilláris ELCAD plazmában a töltéssűrűségek jóval nagyobbak, mint a normális típusú ELCAD-ban. Ezt, főleg a megnövekedett mértékű szekunder elektronemisszió és nem a lerövidült hosszúságú katód sötéttérbeli ütközéses ionizáció hozza létre.

4.2.2. A hőmérsékletek becslése

A kapilláris ELCAD plazmában, a katódfelület-sötéttér határrétegbeli hőmérsékleteket a 3.4.2. fejezetben már bemutatott módon becsülöm meg.

A H_2O^+ molekulaionok a (83) szimmetrikus töltéscserélő ütközések sorozatán keresztül érik el a katódot. Ezek hatáskeresztmetszetének nagyságát a (84) adja meg. A kapilláris ELCAD esetében, a becsapódás előtti utolsó szabad úthossz a (104) szerint: $l \approx 1,3 \times 10^{-5}$ m. A (87) és (88) kifejezések alapján, a határrétegbeli T_g gázhőmérséklet becsült nagysága:

$$T_g \approx 9600 \text{ K} \quad (114)$$

A $T_g \approx 9600$ K azt mutatja, hogy a kapilláris ELCAD sötéttér d hosszának meghatározásánál használt $T_{g,2} \approx 10^4$ K feltevés helyes volt.

Az atmoszférikus nyomásra érvényes, hogy $T_g = T_e$, így a határrétegbeli T_e elektronhőmérsékletre adódik, hogy:

$$T_e \approx 9600 \text{ K} \quad (115)$$

A következő fejezetben ismertetem az emissziós spektroszkópiai módszerrel meghatározott T_g és T_e hőmérsékletek és az emittált vonalak és sávok intenzitásainak mért eloszlásait.

4.3. Hőmérséklet és intenzitás eloszlások mérése

A kapilláris ELCAD plazmában a hőmérsékletek és az emittált színképvonalak és sávok intenzitásainak eloszlásait a 3.4 pontban ismertetett eszközök segítségével tanulmányoztam.

A kisülés függőleges tengelye menti intenzitás eloszlásokat úgy vizsgáltam, hogy az ELCAD kisülési cellát egy függőlegesen finoman állítható, optikai mozgatóra rögzítettem, és a monokromátor belépő rése elé egy 0,2 mm átmérőjű diafragmát helyeztem el.

Oldatként, 16 $\mu\text{g/ml}$ Na-ot, 3 $\mu\text{g/ml}$ K-ot, 80 $\mu\text{g/ml}$ Ca-ot, 25 $\mu\text{g/ml}$ Mg-ot tartalmazó, csapvizet használtam. Ehhez sósavat adtam úgy, hogy az oldat $\text{pH}=1,5$ legyen. A nehézfémeket (Zn, Cd, Cu, Co, Cr, Ni, Pb, Pd), a mindegyiket 5 $\mu\text{g/ml}$ koncentrációban tartalmazó, törzsoldat csapvízhez adásával vittem be az oldatba. Az oldatot a dugattyús pumpa 160 ml/min sebességgel áramoltatta, és $I=78$ mA kisülési áramot használtam.

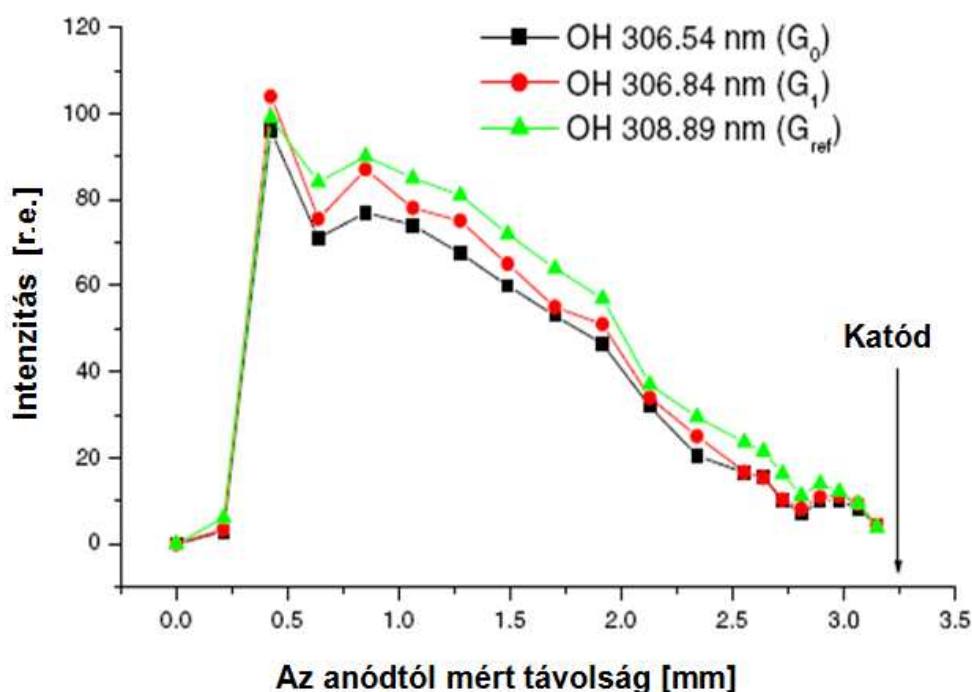
dc_33_10

4.3.1. A hőmérséklet eloszlások vizsgálata

A kisülésbeli T_G gázhőmérsékletet és annak eloszlását, az OH gyök emittált ultraibolya sávjának intenzitásméréséből határoztam meg. Ennek az okai:

- Az ELCAD telített vízgőzben működik.
- Az OH ($A^2\Sigma, v=0$) $\rightarrow$ OH($X^2\Pi, v=0$) átmenet emittált intenzitásából meghatározott T_{rot} rotációs hőmérséklet igen jól megközelíti a kisülésbeli T_G gázhőmérsékletet [43,44].
- de Izarra táblázatban, 100 K-os lépésekben megadta az OH spektrálisan nem felbontott $G_0=306,5$ nm, $G_1=306,8$ nm és $G_{ref}=308,9$ nm sávfejek mért intenzitásainak (G_0/G_{ref}), (G_1/G_{ref}) arányaiból meghatározott T_{rot} rotációs hőmérsékleteket, az átvitel függvényében, a 0,04-0,35 nm tartományban. A kapott eredményeket interferometriás méréssel ellenőrizte, és kiváló egyezést kapott [45,46].

Izarra eredményeit felhasználva, a kapilláris ELCAD függőleges tengelye mentén megmértem az OH gyök spektrálisan fel nem bontott, $G_0=306,5$ nm, $G_1=306,8$ nm és $G_{ref}=308,9$ nm sávfejeinek emittált intenzitásait, az anódtól mért távolság függvényében (42. ábra).



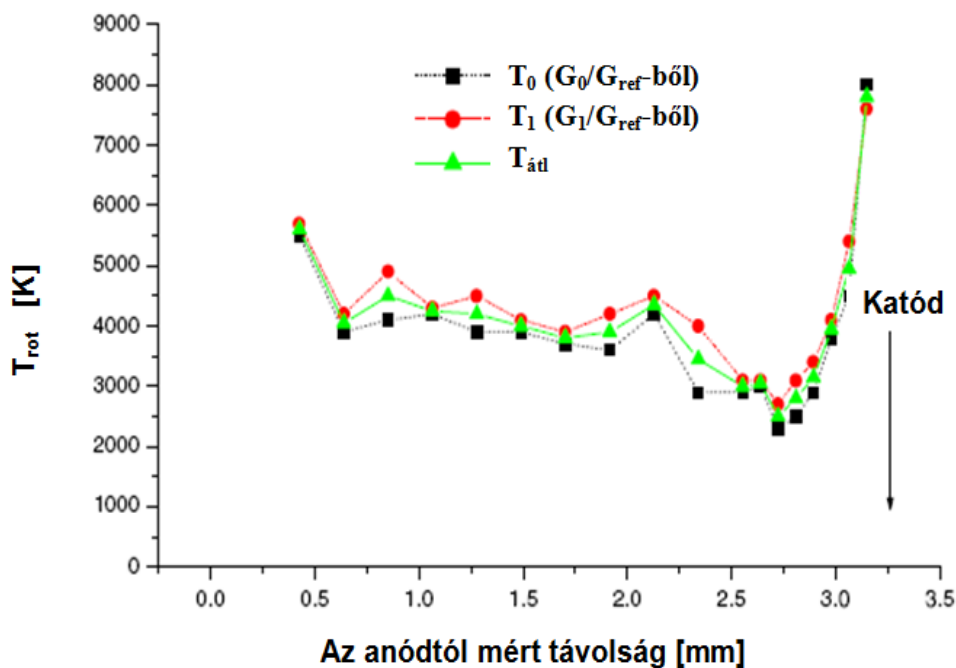
42. ábra: Az OH gyök emittált, spektrálisan fel nem bontott, $G_0=306,5$ nm, $G_1=306,8$ nm és $G_{ref}=308,9$ nm sávfejeinek intenzitásai az anódtól mért távolság függvényében. Spektrális felbontás 0,1 nm.

dc_33_10

A mért intenzitások (G_0/G_{ref}), (G_1/G_{ref}) arányaiból, az Izarra által közölt táblázat [45] segítségével megadtam a T_{rot} hőmérsékletek eloszlását a kisülés függőleges tengelye mentén (43. ábra).

Az anód közeli tartományban $T_{rot} \approx 5700-6000$ K, a kisülés közepén lévő pozitív oszlopban $T_{rot} \approx 4500$ K, a katód közeli részben $T_{rot} \approx 7500-8000$ K hőmérsékletet kaptam.

A T_{rot} meghatározásánál, az egymást követő, független mérésekben a csúcsintenzitások (sávfej maximális intenzitásainak) statisztikai hibája $\pm 10\%$. Sajnos, Izarra nem közölte a részletes hibaszámítást. Viszont, Dieke és Crosswhite intenzitásadatait használta [47], amelyek pontossága $\sim 10\%$. Továbbá, Izarra 100 K lépésekben adta meg a T_{rot} értékeit [45]. Ennek alapján, az ELCAD plazmabeli T_{rot} értékeit lineáris interpolációval határoztam meg. A T_{rot} gázhőmérséklet meghatározás összes hibája így $\sim \pm 30\%$ -ra becsülhető.

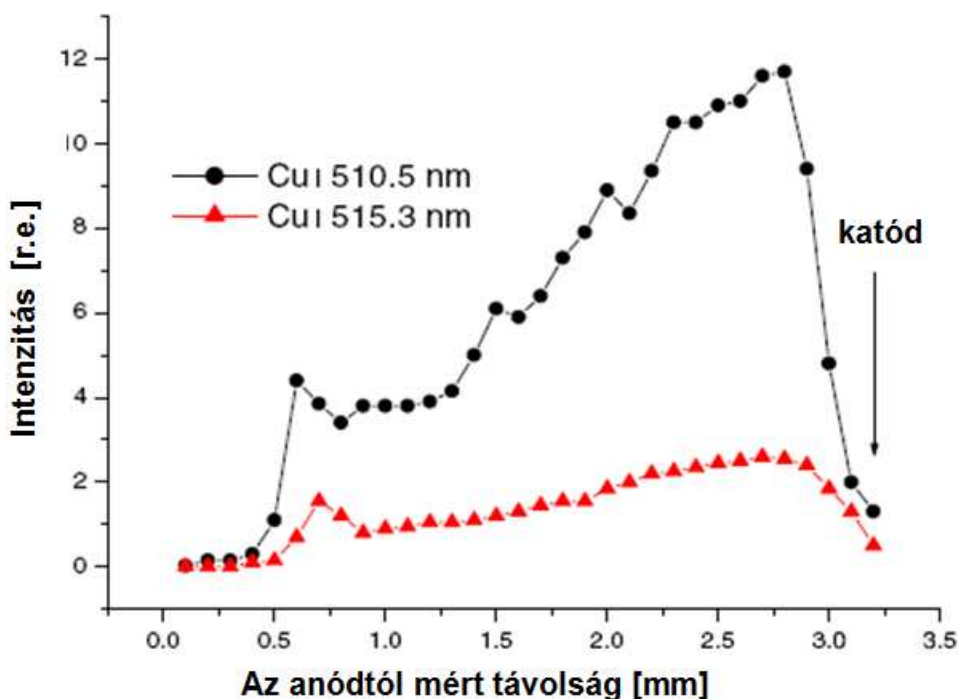


43. ábra: Az OH gyök mért, spektrálisan nem felbontott sávfejeinek (G_0/G_{ref}), (G_1/G_{ref}) intenzitásarányaiból meghatározott T_0 , T_1 és T_{avr} (átlagos) rotációs hőmérsékletek, az anódtól mért távolság függvényében.

A T_e elektronhőmérséklet megadásához, a korábbiakkal egyezően, az emittált, atomi Cu-I 510,5 nm és a Cu-I 515,3 nm vonalak intenzitásait használtam [40]. A két, atomi rézvonal intenzitását megmértem a kisülés függőleges tengelye mentén, az anódtól mért távolság függvényében (44. ábra).

dc_33_10

A Cu-I 510,5 nm vonal intenzitása a katód közelében maximumot ad, majd az intenzitás az anód felé haladva, csökken. Hasonló viselkedést mutat a Cu-I 515,3 nm vonal intenzitás eloszlása is, de ennek az intenzitása az előzőnél jóval kisebb. Ennek az oka az, hogy a Cu-I 510,5 nm felső nívójának energiája 3,82 eV, míg a Cu-I 515,3 nm felső nívójáé pedig 6,91 eV [38].



44. ábra: Az emittált Cu-I 510,5 nm és a Cu-I 515,3 nm vonalak intenzitása az anódtól mért távolság függvényében. Spektrális felbontás 0,5 nm.

A T_e elektronhőmérsékletet az előbbi két, atomi rézvonallal mért intenzitásának arányából számoltam ki [40]. A 3.4.1. pontban említettek okok miatt, a T_e kiszámításához a (80) kifejezést használtam, az ott közölt adatokkal. Így megkaptam a T_e elektronhőmérséklet eloszlását a kisülés függőleges tengelye mentén (45. ábra).

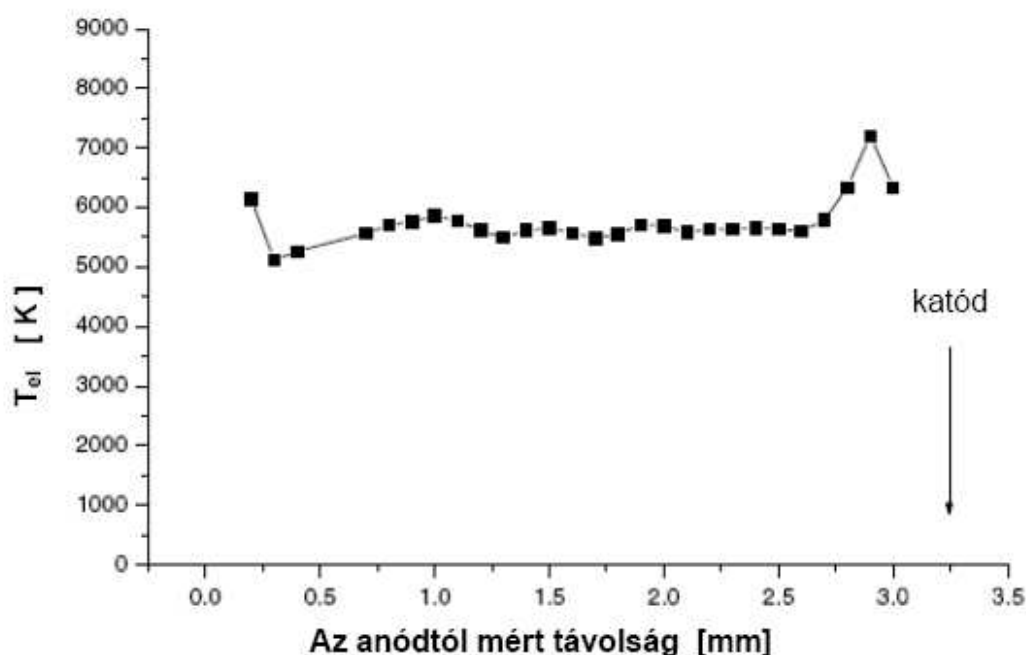
Az anód környékén $T_e \approx 6000$ K, a kisülés közepén $T_e \approx 5500$ K, a katód környékén pedig $T_e \approx 7500$ K értéket kaptam.

A 3.5.1. pontban leírtak szerint, a T_e fenti módon való meghatározásának hibája $\pm 20\%$ [41].

Az 43. és a 45. ábra összehasonlítása azt mutatja, hogy a T_{rot} és a T_e hőmérsékletek kisülés függőleges tengelye menti eloszlása egymáshoz igen hasonló. Mindkét esetben, a hőmérséklet az elektródák felé emelkedik, az anódesés és a katódesés miatt. Ez egyezik a klasszikus, alacsony nyomású, fémelektródás kisülésekre közölt hőmérséklet eloszlásokkal [4,6]. Továbbá, az elektródákhoz

dc_33_10

közeli tartományokban a $(T_{\text{rot}}/T_e) \rightarrow 1$, míg a kisülés egyéb részein a $(T_{\text{rot}}/T_e) \approx 0,6-0,8$. Tekintetbe véve a hőmérséklet meghatározások ismerttetett hibáit, a kapott (T_{rot}/T_e) arányok azt mutatják, hogy a T_{rot} és a T_e közötti különbség nem jelentős. Itt meg kell említeni, hogy a T_{rot} is csak a valódi gázhőmérséklethez közeli érték. Ezért, az ELCAD plazmában mért, fenti (T_{rot}/T_e) arányok értékei nagyon jó eredménynek tekinthetők.



45. ábra: Az emittált Cu-I 510,3 nm és a Cu-I 515,3 nm vonalak mért intenzitásarányából számított T_e elektronhőmérséklet, az anódtól mért távolság függvényében.

A kapott eredmények, az irodalommal [7,8,9] összhangban azt jelzik, hogy az atmoszférikus nyomáson a (T_{rot}/T_e) igen közel van az 1-hez.

Igen fontos, hogy a méréssel meghatározott hőmérsékletek jól egyeznek a 4.2.2. pontban, a kapilláris ELCAD katódfelület-sötétter határrétegében becsült $T_e = T_G \approx 9600$ K értékkel. A mérési eredmények szerint, a katódhoz közel $T_{\text{rot}} \approx 7500-8000$ K és $T_e \approx 7500$ K. Az utóbbiaknál azonban figyelembe kell venni, hogy ezeket az emittált intenzitásokból számítottam. Az emittált intenzitásokat pedig csak az optikai detektálási határig tudtam mérni. Ez viszont nem feltétlenül esik egybe a katód sötétterbeli hőmérséklet maximumának helyével.

A kapott eredmények irodalommal való egyezése arra enged következtetni, hogy az ELCAD plazmában a valódi T_{rot} és T_e hőmérsékleteket határoztam meg.

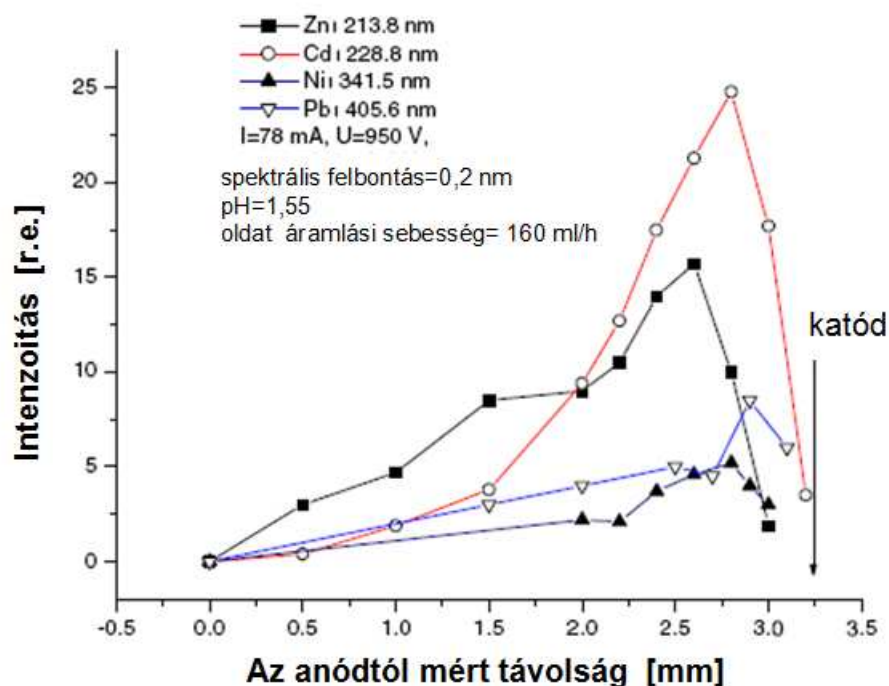
4.3.2. Az emittált intenzitás eloszlások vizsgálata

A kisülés által emittált Zn-I 213,8 nm, Cd-I 228,8 nm, Pb-I 405,8 nm, Ni-I 341,5 nm, Co-I 345,3 nm, Cu-I 324,7 nm, Pd-I 340,4 nm, Cr-I 359,5 nm, Na-I 589 nm, Ca-I 422,7 nm vonalak intenzitás eloszlását mértem a kisülés függőleges tengelye mentén, az anódtól mért távolság függvényében (46. és 47. ábra).

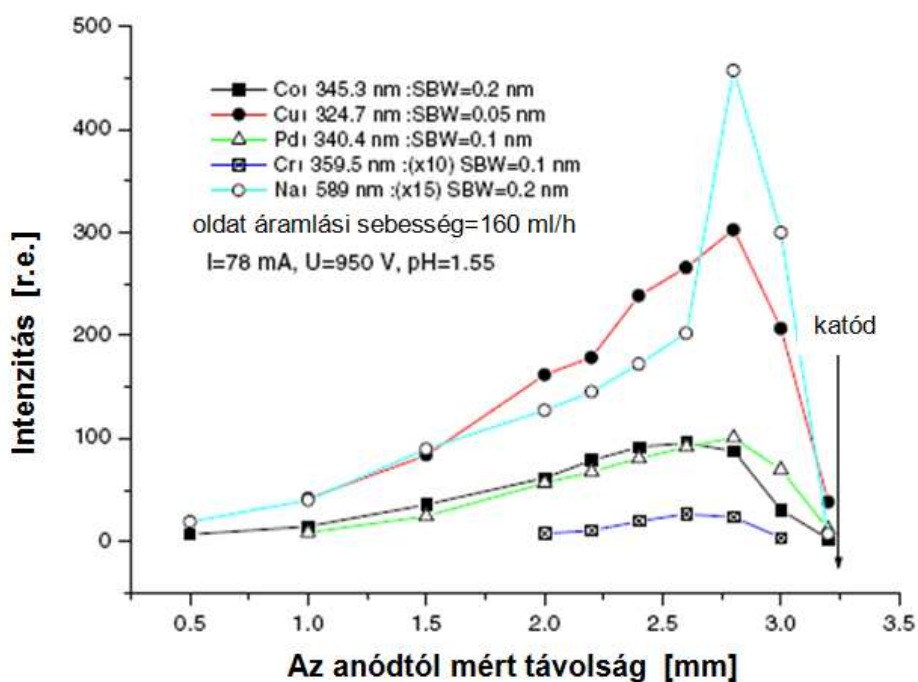
Azt kaptam, hogy a vizsgált atomi fémvonalak intenzitás eloszlásai hasonló viselkedésűek. Az intenzitások maximumai a negatív fény tartományában jelentkeznek, ezek pontos helye elemfüggő.

A 3.4. pontban említettek szerint, az emittált fémvonalak intenzitását a katódporlás (M^+ ionok katódból való kilépése), a sötéttérbeli rekombináció ($M^+ + 2e \rightarrow M + e$), a semleges atomok diffúziója a negatív fénybe, ezek negatív fénybeli elektronütközéses gerjesztése reakciósorozat határozza meg. Ennek alapján, a negatív fényben jelentkező intenzitás maximumokat azzal magyarázom, hogy a semleges atomok diffúziós vesztesége a kisülés további részeihez képest, itt a legkisebb. A mérési eredmények szerint, a negatív fényben T_e értéke magasabb, mint a pozitív oszlopban. Azaz, a kisülés egyéb részeihez képest, a negatív fényben tartalmazza a legtöbb semleges fématomot, és ezek elektronütközéses gerjesztésének mértéke itt a legnagyobb.

A 47. ábrán a Cr-I 359,5 nm vonal mért intenzitásértékeinek a 10-szeresét tüntettem fel. Még így is azt kaptam, hogy ez a többi fém mért intenzitásához képest igen kicsi, valójában gyakorlatilag zérus. Ezért ez analitikai célra nem használható.



46. ábra: Az emittált Zn-I 213,8 nm, Cd-I 228,8 nm, Pb-I 405,8 nm, Ni-I 341,5 nm vonalak intenzitásai az anódtól mért távolság függvényében. Spektrális felbontás 0,2 nm, kisülési áram I=78 mA.



47. ábra: Az emittált Co-I 345,3 nm, Cu-I 324,7 nm, Pd-I 340,4 nm, Cr-I 359,5 nm, Na-I 589 nm vonalak intenzitása az anódtól mért távolság függvényében. Spektrális felbontás (SBW) 0,05-0,2 nm.

dc_33_10

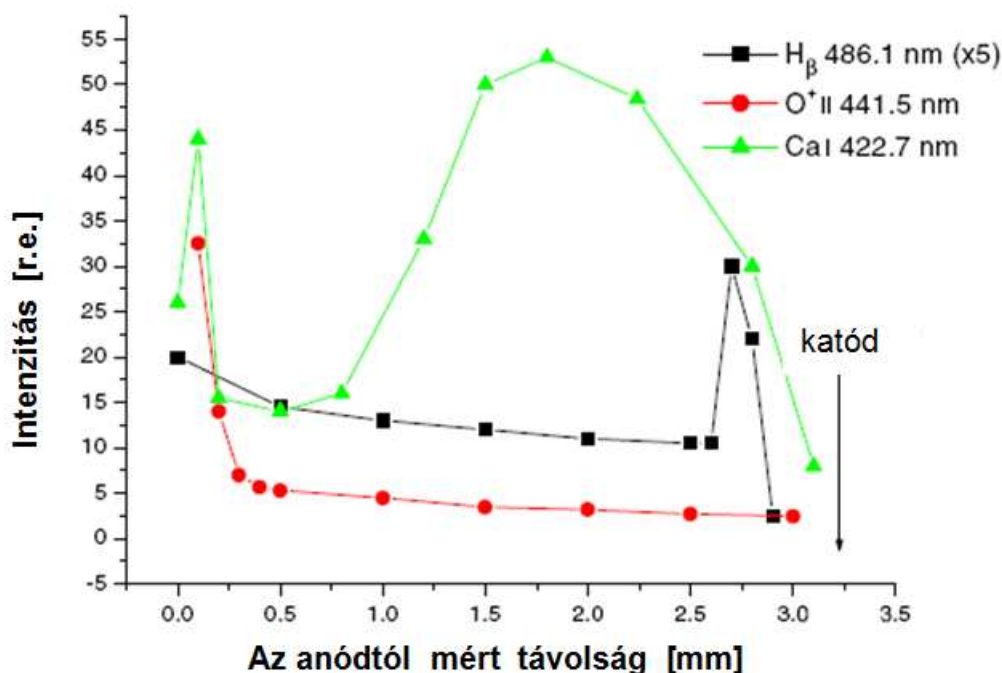
Az OH gyök 42. ábrán látható, G_0, G_1 és G_{ref} fel nem bontott sávfejeinek mért intenzitás eloszlását, mint egy lehetséges folyamattal, az önabszorpcióval magyarázom. A már korábban említettek szerint, a folyadékkatód porlása során H_2O molekulák tömege áramlik ki a katódból. Ahol ez végbemegy, ott a nyomás nagyobb, mint a környezeté. A katódtól távolodva ez a túlnyomás csökken. Ezért, a katódfelülethez közel igen nagy a H_2O molekulák sűrűsége, másrészt itt, a $T_{rot} \approx T_G$ gáz hőmérséklet is magas (43. ábra). Emiatt, a 3.3. fejezettrészben megadott, (75) termolízis ($H_2O + H_2O \rightarrow OH + H + H_2O$) reakció sebességi állandója is nagy, $\sim 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ nagyságrendű [37], így a (75) folyamattal keletkezett OH gyökök sűrűsége is igen nagy. Az OH vizsgált ($A^2\Sigma, v=0$) $\rightarrow$ $OH(X^2\Pi, v=0)$ átmenetei rezonáns átmenetek, tehát tekintetbe kell venni a részecskesűrűséggel arányos önabszorpciót. Az előbbiek szerint, a katódtól távolodva, az OH gyökök sűrűsége, így az önabszorpció mértéke csökken, a rezonáns átmenetek intenzitása pedig nő.

A Ca-I 422,7 nm vonal intenzitás eloszlására azt kaptam, hogy az egy széles maximumot ad a pozitív oszlopban, majd a katód felé haladva, az intenzitás csökken. Az anódszárla felfröcskölődött oldat okozhatta az anódhoz közeli intenzitás csúcsot (48. ábra).

A mért $H_\beta = 486,1$ nm vonal intenzitása a katód közelében mutatott csúcsot, a kisülés más helyein az intenzitása kicsi (48. ábra). Ezt, az 1.4. fejezetben ismertetett, Cserfalvi által kidolgozott, módosított Hart-Anbar körfolyamattal [26] magyaráztam. A körfolyamat révén semleges H-atomok lépnek ki a katódból. Ezek, illékonyságuk miatt, igen gyorsan elhagyják a plazmát.

Az O-II 441,5 nm ionvonal intenzitása eloszlására azt kaptam, hogy az csak az anód közelében jelentős, a kisülés más helyein az intenzitása alacsony (48. ábra). A 3.3. fejezetben, a fel nem bontott O-II 441,5-441,7 nm vonalak intenzitása csökkent, ha a nyomás emelkedett. Ezt a (77) reakcióval, a H_2O molekulák nagy energiájú elektronokkal való ütközésével próbáltam magyarázni. Ennek során O^+ ionok jöhetnek létre. A reakció küszöbenergiája 22,5 eV. Az keletkezett O^+ ionok pedig egy második elektronütközéssel gerjesztődnek az O-II 441,5-441,7 nm átmenetek felső nivóira. Ez utóbbi esetben a gerjesztési energia 9,8 eV.

A katód közeli tartományban a kisülés önfenntartó folyamatai felhasználják a nagy energiájú elektronokat, így ott az O-II vonal(ak) gerjesztéséhez szükséges energiájú elektronok száma és így az O-II vonalak intenzitása is alacsony.



48. ábra: A Ca-I 422,7 nm, H_β=486,1 nm és az O-II 441,5 nm vonalak intenzitásai az anódtól mért távolság függvényében, spektrális felbontás 0,75 nm.

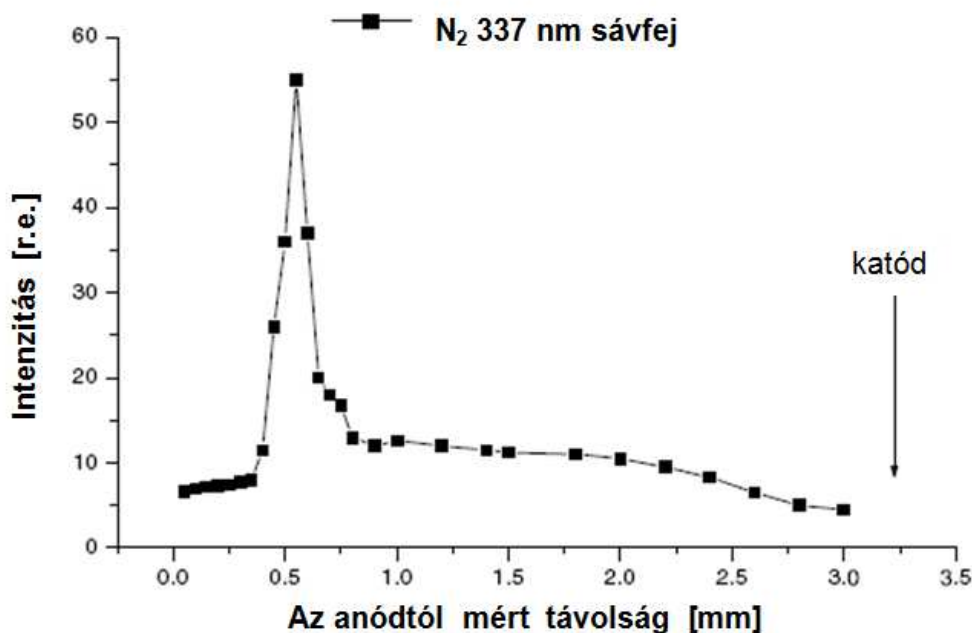
Tekintetbe véve a T_e anód közelében mért, az anódesésnek tulajdonított megemelkedését (53. ábra), az O-II 441,5 nm vonal mért intenzitás eloszlását a következő módon magyarázom:

Egy, ~20 V nagyságú anódesés (ami egy reális érték) már létrehozhat elegendő számú, legalább 22,5 eV energiájú elektronokat. Így, az O-II 441,5 nm átmenet felső nívója a fenti, két elektronütközéssel annyira gerjesztődhet, ami az anód közelében észlelt intenzitáscsúcs megjelenéséhez vezet.

Megmértem az N₂ 337 nm sávfej intenzitás eloszlását is a kisülés függőleges tengelye mentén (49. ábra). Azt kaptam, hogy az N₂ 337 nm sávfej intenzitása az anódhoz közeli, szűk tartományban maximumot ad, a kisülés egyéb helyein az intenzitása alacsony. Ezt azzal magyarázom, hogy az ELCAD telített vízgőz atmoszférában működik, ennek a környezethez viszonyított túlnyomása a katódtól az anód felé haladva csökken. Ezzel együtt, a kisülés keresztmetszete is jelentősen csökken. Mindkét mennyiség értéke az anód közelében minimális. Ezért, a külső, csak a környezetben jelen lévő N₂ itt tud nagyobb mértékben a kisülési plazmába diffundálni. Ez okozza az N₂ 337 nm sávfej anód közelében észlelt intenzitáscsúcsát. Az anódtól távolabbi kisülési tartományokban, a kisülési átmérő és a plazmabeli túlnyomás is nagyobb, az N₂ gáz kívülről egyre kisebb mértékben képes a plazmába diffundálni, így ezeken a helyeken az

dc_33_10

intenzitása is alacsony. A kapott eredmény nagyon jól mutatja, hogy az N_2 gáz nem az ELCAD belső alkotóeleme.



49. ábra: A kisülés által emittált N_2 -337 nm sávfej intenzitása a katódtól mért távolság függvényében, spektrális felbontás 0,1 nm.

Az emittált atomi fémvonalak intenzitás eloszlásait bemutató 46. és 47. ábrák és a háttér vonalak és sávfejek intenzitás eloszlásait feltüntető 42., 48., és 49. ábrák összehasonlításából megállapítottam, hogy a negatív fényben az atomi fémvonalak intenzitása maximális, a háttéré pedig minimális. Emiatt, az atomi fémvonalak esetében, a jel/zaj viszony a negatív fényben a legnagyobb. Analitikai célú méréseknél, ezért a kisülés negatív fényét kell a monokromátor belépő részére leképezni.

A kapilláris ELCAD plazmában az emittált Cu-I 510,5 nm és a Cu-I 515,3 nm vonalak mért intenzitásának arányából a T_e elektronhőmérséklet, az OH gyök emittált, a spektrálisan fel nem bontott 306,54 nm, 306,84 nm és 308,89 nm sávfejeinek mért intenzitásarányaiból a T_{rot} rotációs hőmérséklet eloszlását adtam meg, a kisülés függőleges tengelye mentén. Az elektródák közelében (T_{rot}/T_e) $\approx$ 1, a kisülés egyéb helyein (T_{rot}/T_e) $\approx$ 0,6-0,8 arányt kaptam. Az irodalom szerint, atmoszférikus nyomáson $T_e=T_g$. A fenti, kísérleti eredményeim ehhez igen hasonlóak. Ez azt jelzi, hogy a valódi hőmérsékleteket határoztam meg a kisülésben.

Az emittált, atomi fémvonalak intenzitásmaximumait, kivéve a Ca-I 422,7 nm vonalat, a negatív fényben észleltem. Ebben a tartományban a T_e értéke és így az elektron-ütközéses gerjesztés

mértéke is magas. Másrésről, itt a háttér intenzitása kicsi, ezért a jel/zaj viszony ebben itt a legjobb.

A következő fejezetben, az ELCAD által emittált atomi krómvonalak, az eddig tárgyalt emittált fémvonalak intenzitásától jelentősen eltérő viselkedését tanulmányozom.

5. AZ EMITTÁLT KRÓMVONALAK INTENZITÁSAINAK VIZSGÁLATA

5.1. A megoldandó feladat

A Cr az egyik legmérgezőbb, a közüzemi csatornahálózatban szennyezésként előforduló, nehézfém. Ezért, az ELCAD szempontjából alapvetően fontos, hogy mérni tudja a szennyvizek Cr koncentrációját.

Azonban, az ELCAD által emittált króm atomi, rezonáns $\lambda=357,87-360,53$ nm ultraibolya és a kék, látható $\lambda=425,43-428,97$ nm vonalak intenzitásai igen gyengék, (példa: 55. ábra), analitikai célra használhatatlanok, gyakorlatilag zérusnak tekinthetők.

A feladat: kideríteni azokat a folyamatokat, jelenségeket, amelyek miatt az ELCAD által emittált rezonáns Cr-I vonalak intenzitásai gyakorlatilag zérusok.

5.2. Kísérletek

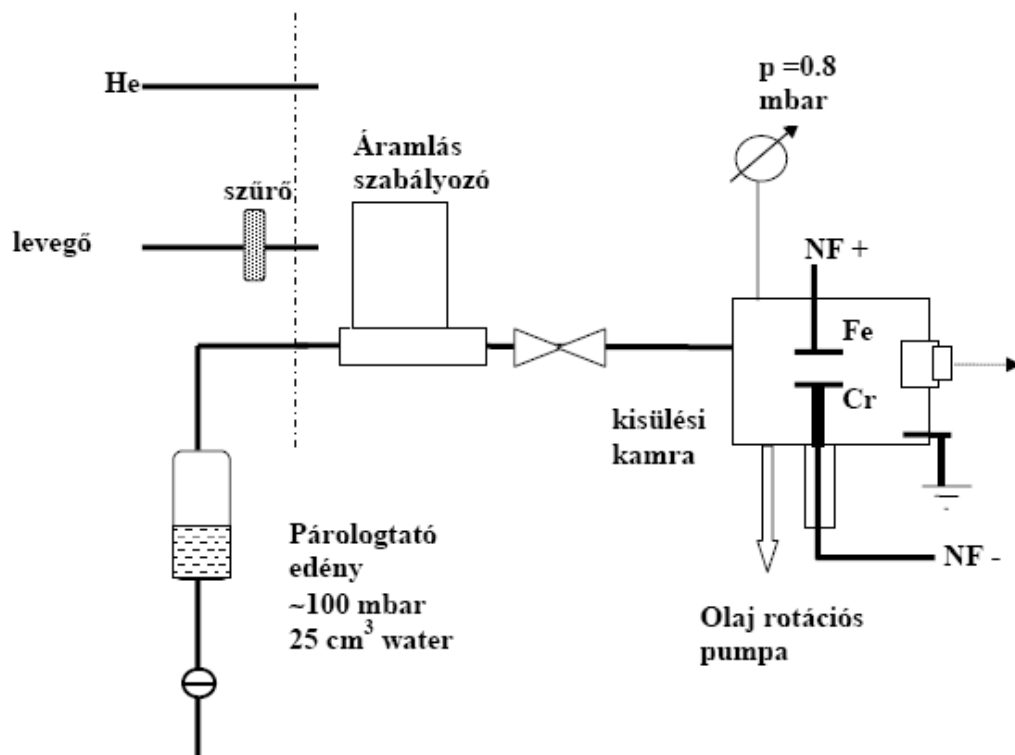
A feladat megoldásához meg kell vizsgálni, hogy a különböző gázok, beleértve a vízgőzt is, hogyan befolyásolják a rezonáns Cr-I vonalak intenzitásait.

Az ELCAD azonban telített vízgőzben működik, ezért az emittált atomi fémvonalak intenzitásai a külső, alkalmazott gázatmoszférától függetlenek. A rezonáns Cr-I vonalak intenzitásait tehát, csak akkor tudom a különböző gázatmoszférákban vizsgálni, ha az oldatkatódot kicserélem fémre, célszerűen egy krómlerezre.

A keresett hatás jobb tanulmányozása érdekében, a kísérleteket alacsony nyomásokon végeztem el. Ekkor, a megnövekedett katódporlás, és kT_e miatt, elegendően nagy intenzitások várhatók. Tehát, egy krómkatódos, egyenáramú, alacsony nyomású ködfény kisülésben, He gázban ($p=4$ mbar),

dc_33_10

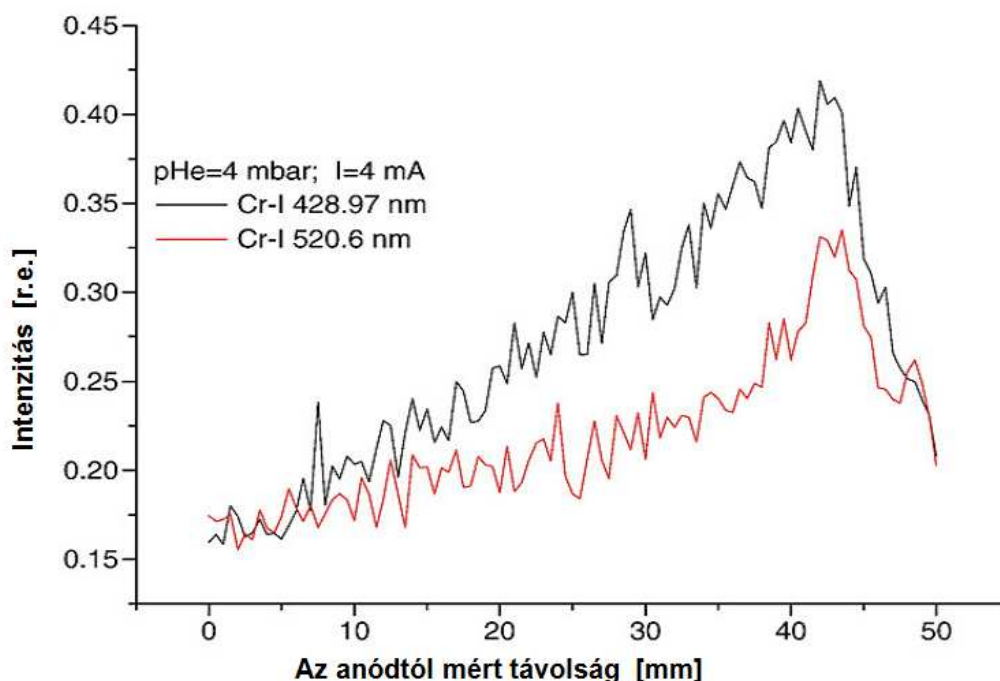
levegőben és H_2O gőzben ($p=0,8$ mbar) mértem az emittált, atomi Cr-vonalak intenzitását. A kísérleti elrendezés az 50. ábrán látható.



50. ábra: Alacsony nyomású, áramló levegőben, héliumban és vízgőzben működő, egyenáramú, krómkatódos ködfény kisülés összeállítása.

A Cr-I 425,43-428,97 nm átmenet 3 vonalat tartalmaz. Ezek alsó nívói azonosak, felső nívóinak energiái csak 0,01 eV-tal térnek el egymástól. Ugyanez érvényes a Cr-I 520,45-520,84 nm és a 357,87-360,53 nm vonalakra is [38]. Ezért mindegyik csoportból elegendő csak egy vonalat vizsgálni. Kísérleteimben a Cr-I 428,97 nm és az 520,6 nm vonalak intenzitásait mértem. Az ebben a kísérletsorozatban alkalmazott üvegszál miatt, az ultraibolya Cr-I 357,87-360,53 nm vonalak intenzitását nem tudtam vizsgálni.

He gázban ($p=4$ mbar, $I=4$ mA) megmértem a kisülés által emittált, rezonáns Cr-I 428,97 nm és a nem rezonáns Cr-I 520,6 nm vonalak intenzitás eloszlásait, a kisülés függőleges tengelye mentén. A 51. ábra mutatja a kapott eredményt. A vizsgált két Cr-I vonal intenzitása hasonló viselkedést mutat: a katód közelében mindkét esetben csúcs lép fel, a katódtól távolodva, mindkét vonal intenzitása csökken. Ezek az eloszlások egyeznek az irodalombeli, a klasszikus esetre vonatkozóval [4,48,49], a relatív intenzitások pedig a gerjesztési energiáknak (felső nívó energiáknak) megfelelőek.

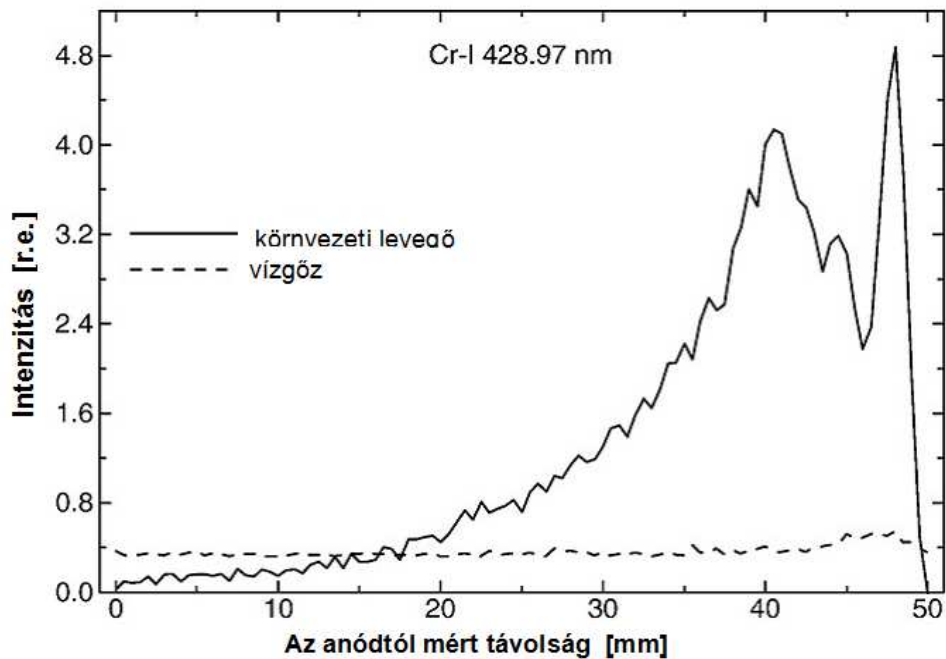


51. ábra: He gázban, az emittált Cr-I 428,97 nm és 520,6 nm vonalak intenzitása a katódtól mért távolság függvényében, $p=4$ mbar, kislülési áram $I=4$ mA.

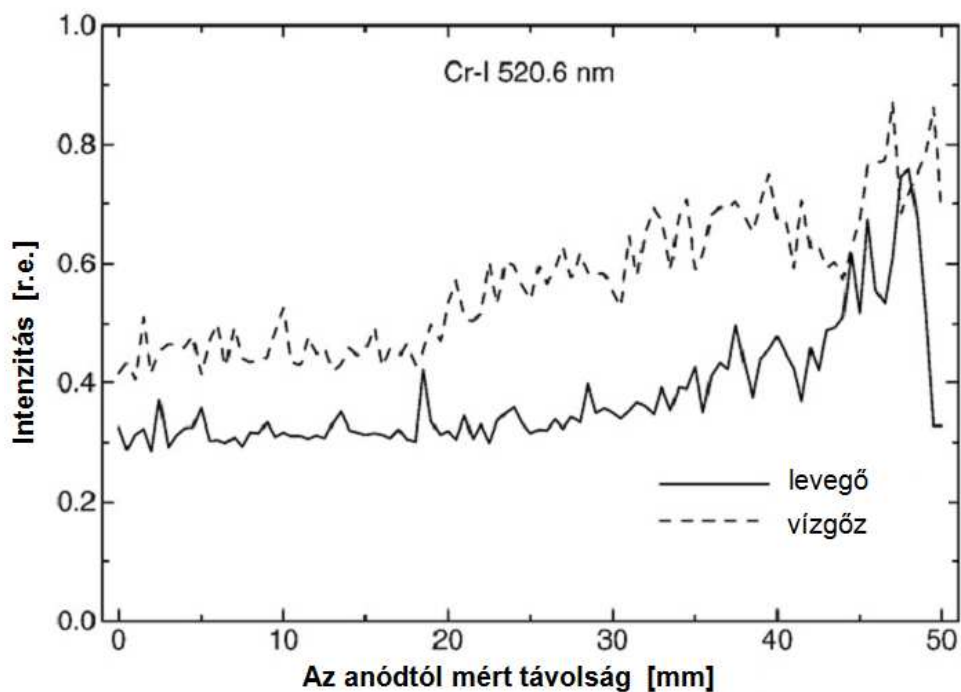
A rezonáns Cr-I 428,97 nm vonal $p=0,8$ mbar nyomású levegőben kapott intenzitás eloszlása az 52. ábrán látható. Ez, közvetlenül a katód előtt, egy keskeny csúcsot mutat. Ez a katódfény, amely elegendően alacsony nyomáson és megfelelően nagy elektródatávolságok esetén jelentkezik. Az anód felé, ezt követően, megjelenik egy másik, szélesebb, alacsonyabb csúcs is. Ez a viselkedés szintén egyezik a kisnyomású, fémelektródás kislülések irodalmával [4,48,49].

Azonban, az 52. ábra szerint, a $p=0,8$ mbar nyomású H_2O gőzben, a Cr-I 428,97 nm vonal mért intenzitása gyakorlatilag zérus, az egész kislülésben!

Az 53. ábra mutatja a Cr-I 520,6 nm vonal levegőben és H_2O gőzben mért intenzitás eloszlásait.



52. ábra: A $p=0,8$ mbar nyomású levegőben és H_2O gőzben az emittált Cr-I 428,97 nm vonal intenzitása az anódtól mért távolság függvényében, $p=0,8$ mbar nyomású levegőben és H_2O gőzben, kisülési áram $I=4$ mA.



53. ábra: A $p=0,8$ mbar nyomású levegőben és H_2O gőzben a Cr-I 520,6 nm vonal intenzitása az anódtól mért távolság függvényében, a kisülési áram $I=4$ mA.

dc_33_10

Az 53. ábra szerint, a nem rezonáns Cr-I 520,6 nm vonal levegőben mért intenzitás eloszlása klasszikus viselkedésű, hasonló ahhoz, amit a He gázban kaptam. Azonban a H₂O gőzben, az egész kisülésben, a Cr-I 520,6 nm vonal intenzitása nagyobb, mint amit a levegőben megfigyeltem!(53. ábra)

Tekintettel arra, hogy az ELCAD plazma telített H₂O gőzben működik, ezért, a kapott eredmények közül, az atomi Cr-I vonalak H₂O gőzben észlelt, egymástól jelentősen eltérő intenzitása az érdekes, a döntő.

A kitűzött feladatban keresett jelenség tehát a következő: a H₂O gőzben a rezonáns Cr-I 428,97 nm vonal intenzitása zérus lett, míg a nem rezonáns Cr-I 520,6 nm vonal intenzitása a levegőben kapotthoz képest megnőtt!

5.3. A kísérleti eredmények értelmezése

A rezonáns Cr-I 428,97 nm vonal a $z^7P^0 \rightarrow a^7S$ átmenethez tartozik, a nem rezonáns Cr-I 520,6 nm vonal pedig a $z^5P^0 \rightarrow a^5S$ átmenethez. A z^7P^0 energiája 2,89 eV, a z^5P^0 energiája pedig 3,32 eV [38]. A z^7P^0 és a z^5P^0 felső nívók energiái közötti különbség:

$$\Delta E(z^7P^0) - E(z^5P^0) = 0,43 \text{ eV} \quad (116)$$

A He-gázban kapott eredmények értelmezésénél figyelembe vettem a (116) felső nívó energiák közötti kicsi energiakülönbséget, és azt, hogy a He-atom gerjesztett nívóinak energiái jóval nagyobbak, mint a vizsgált Cr-I átmenetek felső nívóinak energiája [38]. Ezért, a Cr-I 428,97 nm és az 520,6 nm vonalak, He gázban mért, hasonló intenzitás eloszlásait a katódporlással keletkezett, semleges Cr-atomok elektronütközéses gerjesztésével magyarázom. Ez a klasszikus viselkedés klasszikus értelmezése [4,48,49].

A levegőben (p=0,8 mbar) kapott intenzitás eloszlások is a klasszikus viselkedést mutatták. Az ELCAD telített vízgőzben működik, így ezek az eredmények nem segítenek megoldani a kitűzött feladatot. Ezért ezekkel többet nem foglalkozom.

A H₂O gőzben találtam meg a keresett jelenséget. Ugyanis a H₂O gőzben a rezonáns Cr-I 428,97 nm vonal intenzitása eltűnt, míg az 520,6 nm vonalé megnőtt.

dc_33_10

A H_2O gőzben kapott fenti eredmény az elektronütközéses gerjesztéssel nem magyarázható. Ha ugyanis feltételezem, hogy csak elektronütközéses gerjesztés van jelen, akkor a felső nívók energiája közötti, (116)-ban szereplő, kis energiakülönbség miatt, a két atomi Cr-I vonalnak, egymáshoz igen hasonló intenzitás eloszlást kellene mutatnia. Legfeljebb, az intenzitások nagysága lenne eltérő, a (116)-nak megfelelő mértékben. Ezt figyeltem meg a He gázban. Azonban, a H_2O gőzben, a két vonal egymástól igen eltérő intenzitása már nem magyarázható az elektronütközéses gerjesztéssel. Ezt az igen különböző intenzitásbeli viselkedést, csak valamilyen szelektív gerjesztéssel lehet értelmezni.

A krómkatódos ködfény kisülés az ELCAD-hoz hasonlóan, H_2O gőzben működik. De az első esetben a nyomás 0,8 mbar, míg az utóbbiban $p=1$ atm. Ezért az alacsony nyomású Cr-katódos kisülésben is a H_2O^+ molekulaionok a pozitív ionok. De a kis nyomáshoz tartozó nagyobb k_{Te} átlagos elektronenergia ($\sim 6\text{-}10$ eV) és alacsony T_6 gáz hőmérséklet ($T_6 \leq 10^2$ K) [48,49] miatt, már nem a H_2O^+ molekulaionok (27) disszociatív rekombinációja, és nem a H_2O molekulák egymással való (75) ütközési folyamata hozza létre az OH gyököket.

A kis nyomású vízgőzben, a H_2O molekulák elektronokkal való ütközése révén keletkeznek az OH gyökök:



A (117) reakció küszöbenergiája 5,1 eV [50,51,52], sebességi állandója csak $T_6=425$ K hőmérsékletre adott [50]:

$$k_{el} \approx 3,57 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \quad (118)$$

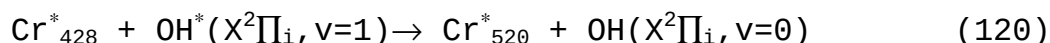
Ezért, a (117) ütközéses reakció a kis nyomáson elegendően nagy számú OH gyököt képes előállítani.

A (117) ütközés során keletkezett OH gyökök pedig elektronütközéssel gerjesztődnek a vibrációs állapotaikba.

Az OH gyök $X^2\Pi_i$ elektronikus alapállapotához tartozó, első vibrációs nívójára gerjesztett OH gyök energiája [47,53-59]:

$$G(v=1)=0,44 \text{ eV} \quad (119)$$

Ez a $G(v=1)=0,44$ eV érték 0,01 eV-on belül egyezik a Cr-I z^7P^0 és a z^5P^0 felső nívó energiák közötti, (116) által adott, $\Delta=0,43$ eV különbséggel. Ezért, rezonáns energiakicserélő (REK) ütközések léphetnek fel a z^7P^0 nívóra gerjesztett Cr_{428}^* atomok és az elektronikus alapállapot első vibrációs állapotába gerjesztett $\text{OH}^*(X^2\Pi_i, v=1)$ gyökök között:

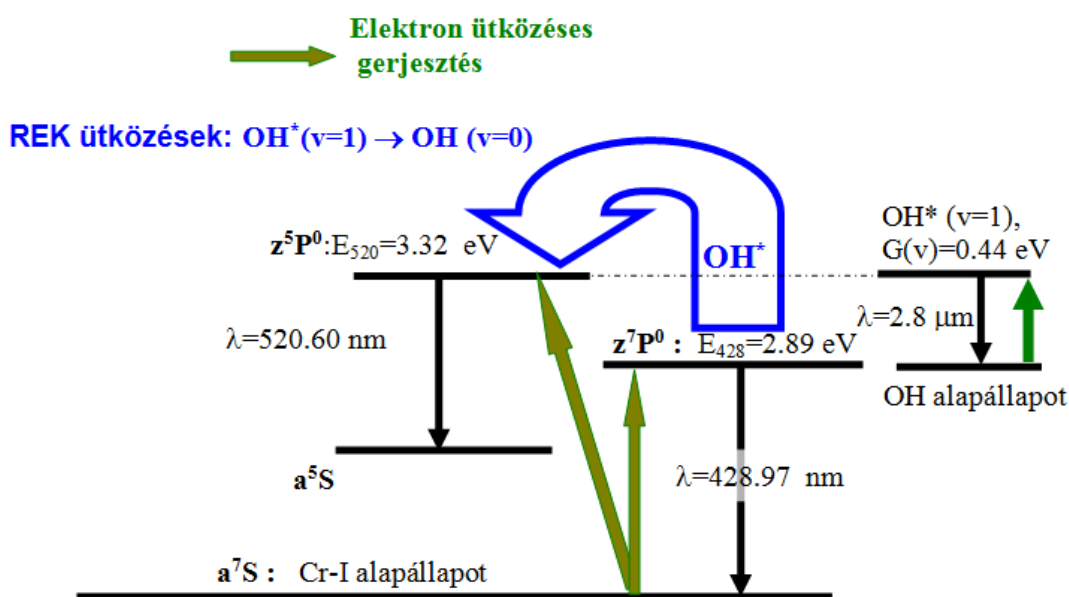


dc_33_10

A (120) REK ütközések során a Cr-I 520,6 nm átmenet felső nivójára gerjesztett Cr^*_{520} atomok és alapállapotú OH gyökök keletkeznek. A megfelelő energianívók szoros egybeesése (0,01 eV) miatt, a (120) REK ütközések σ_{REK} hatáskeresztmetszete sokkal nagyobb, mint a σ_{el} elektronütközéses gerjesztése [18]:

$$\sigma_{\text{REK}} \approx 10^{-14} \text{ cm}^2 \ll \sigma_{\text{el}} \approx 10^{-19} \text{ cm}^2 \quad (121)$$

Ez azt jelenti, hogy a Cr-I 428,97 nm átmenet z^5P^0 nivójára elektronütközéssel gerjesztett, összes Cr-atomot a REK ütközések képesek az 520,6 nm átmenet z^5P^0 felső nivójára átszállítani. Az 54. ábra mutatja be a két nivó, fenti folyamatokkal történő gerjesztését.



54. ábra: A rezonáns Cr-I 428,97 nm átmenet z^7P^0 és a nem rezonáns Cr-I 520,6 nm átmenet z^5P^0 felső nivójának gerjesztési sémája.

A (120) REK ütközések miatt, a z^7P^0 felső nivón lévő atomok sűrűsége zérus lesz, a z^5P^0 felső nivón lévő atomok sűrűsége pedig nő. Így a Cr-I 428,97 nm vonal intenzitása gyakorlatilag zérussá válik, míg a Cr-I 520,6 nm vonalé nő.

Ez a magyarázat, egy krómkatódos, alacsony nyomású H_2O gőzben működő kisülésre érvényes. Az ELCAD az előbbihez képest, nagy nyomású vízgőzben működik.

Mindkét fenti kisülés telített vízgőz atmoszférában működik, ezért, mindkettőben a meghatározó részecskék, a H_2O molekulák, H_2O^+ molekulaionok, OH gyökök, H-atomok, és a katódpórlással a

dc_33_10

kisülésbe jutott Cr atomok, azonosak. Mindkét kisülésben, a semleges fématomok elsősorban elektronütközéssel gerjesztődnek.

A két kisülés gázfázisa a kT_e átlagos elektronenergia nagyságában, a katódporlás mértékében, így az emittált fémvonalak intenzitásában különbözik egymástól.

A fentiek alapján, feltettem, hogy a két kisülés gázfázisa egymáshoz hasonló, mindkettőben az emittált Cr-I 428,97 nm és 520,6 nm vonalak intenzitását hasonló folyamatok határozzák meg. Így, az ELCAD által emittált Cr-I 428,97 nm vonal igen gyenge intenzitását a (120) -hoz hasonló REK ütközésekkel értelmezem.

A Cr-I 360,53 nm vonal intenzitását ebben a kísérletsorozatban nem tudtam vizsgálni. Az ELCAD-ban megfigyelt gyakorlatilag zérus intenzitását, viszont, a fentiekhez hasonló módon tudom értelmezni.

Az OH gyök $X^2\Pi_i$ elektronikus alapállapotának létezik egy $v=9$ vibrációs állapota: $OH^*(X^2\Pi_i, v=9)$ [53,60-64], amelynek energiája igen közel esik a Cr-I 360,53 nm átmenet y^7P^0 felső nivó energiájához. Ezek, és a fent említett hasonlóságok alapján, az ELCAD által emittált Cr-I 360,53 nm vonal gyakorlatilag nulla intenzitását az előzőekhez hasonló REK ütközésekkel magyarázom.

Az $OH^*(X^2\Pi_i, v=9)$ állapot $G(v=9)$ vibrációs energiáját a

$$G(v) = \omega_e(v+1/2) - \omega_e x_e(v+1/2)^2 + \omega_e y_e(v+1/2)^3 - \omega_e z_e(v+1/2)^4 + \dots \quad (122)$$

anharmonikus oszcillátor közelítéssel számoltam ki. A megfelelő irodalmi adatokkal [53,56,57,58] azt kaptam, hogy:

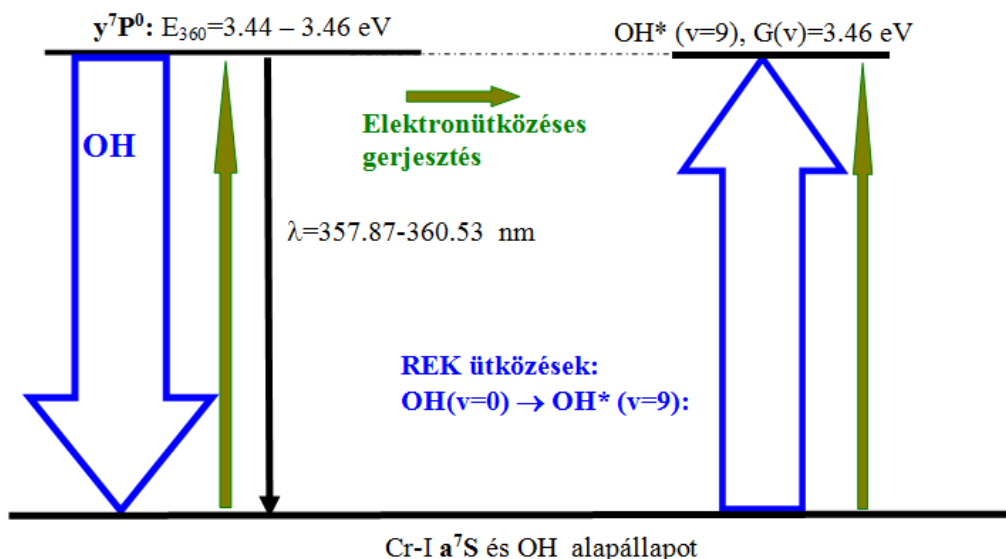
$$G(X^2\Pi_i, v=9) \approx 3,46 \text{ eV} \quad (123)$$

A Cr-I 360,53 nm átmenet y^7P^0 felső nivójának energiája 3,44 eV [36], így ez csak 0,02 eV-tal kisebb, mint az $OH^*(X^2\Pi_i, v=9)$ állapot 3,46 eV energiája. Ez szintén szoros energia egybeesés. Emiatt az alapállapotú OH gyökök és az y^7P^0 felső nivójára gerjesztett Cr^*_{360} atomok között REK ütközések mennek végbe:



Ezek az ütközések alapállapotú Cr-atomokat és az elektronikus alapállapot $v=9$ vibrációs nivójára gerjesztett $OH^*(X^2\Pi_i, v=9)$ gyököket hoznak létre (55.ábra).

A fenti, szoros energia egybeesés miatt, most is érvényes a (121), azaz a REK ütközések hatáskeresztmetszete nagyságrendekkel nagyobb, mint az elektronütközéses gerjesztésé. Ennek az eredménye, hogy habár az elektronütközéssel az y^7P^0 felső nivója folyamatosan töltődik, a (124) REK ütközések az összes idekerült Cr-atomot képesek az alapállapotba levinni, azaz az y^7P^0 felső nivó kiürül, így a 360,53 nm vonal intenzitása nulla.



55. ábra: A rezonáns Cr-I 360,53 nm átmenet gerjesztési sémája.

Megállapításomat, miszerint az ELCAD által emittált rezonáns ultraibolya Cr-I 360,53 nm és kék Cr-I 428,97 nm vonalak zérus intenzitásait a megfelelő állapotú Cr-atomok és OH gyökök közötti REK ütközések okozzák, az alábbi becsléssel is alátámasztom.

5.4. AZ ELCAD-beli folyamatok becslése:

Állandósult állapotban, figyelembe véve a 64. ábra gerjesztési sémáját, a Cr-I 428,97 nm átmenet z⁷P⁰ felső nivóján lévő Cr-atomok $N_{Cr,428}^*$ sűrűségét a következő egyenlettel írom le:

$$\frac{dN_{Cr,428}^*}{dt} = n_e \cdot N_{Cr}^0 \cdot \langle \sigma_e \cdot v_e \rangle - A_{428} \cdot N_{Cr,428}^* - N_{Cr,428}^* \cdot N_{OH}^* \cdot \langle \sigma_{REK} \cdot v_{OH} \rangle = 0 \quad (125)$$

ahol n_e az elektronok, N_{Cr}^0 az alapállapotú Cr-atomok sűrűsége, σ_e az elektronütközéses gerjesztés hatáskeresztmetszete, v_e az elektronok sebessége, A_{428} az átmeneti valószínűség, N_{OH}^* az OH*(X²Π_i, v=1) gerjesztett gyökök sűrűsége, σ_{REK} a (120) folyamat hatáskeresztmetszete, v_{OH} a gerjesztett OH*(X²Π_i, v=1) gyökök sebessége.

A (125) baloldali első tagja az elektronütközéses gerjesztést, a második a spontán emissziót, a harmadik a (120) REK ütközést írja le. Átrendezés után, a Cr-I z⁷P⁰ felső nivóján

dc_33_10

lévő $N_{Cr,428}^*$ és az a^7S alapállapotban lévő Cr-atomok sűrűségének aránya:

$$\frac{N_{Cr,428}^*}{N_{Cr}^0} = \frac{n_e \cdot N_{Cr}^0 \cdot \langle \sigma_e \cdot v_e \rangle}{A_{428} + N_{OH}^* \cdot \langle \sigma_{REK} \cdot v_e \rangle} \quad (126)$$

Az intenzitást a negatív fényben vizsgáltam. Itt, a következő hőmérsékleteket mértem:

$$T_e \approx 7000 \text{ K} \approx T_G \quad (127)$$

A (88) összefüggés alapján, az ehhez a T_G értékhez tartozó H_2O molekulasűrűség:

$$N_{v\acute{I}z} \approx 10^{18} \text{ cm}^{-3} \quad (128)$$

Az irodalom szerint, a (127) értékhez hasonló, magas gázhőmérsékleteken, a H_2O molekulák legnagyobb része OH gyökre és H-atomra esik szét [65]. Ezért, az alapállapotú OH gyökök sűrűségét, első közelítésben, a H_2O molekulasűrűséggel közel azonosnak vettem:

$$N_{OH}^0 \approx 10^{18} \text{ cm}^{-3} \quad (129)$$

Az atmoszférikus nyomásra már említettek miatt, a gerjesztett $OH^*(X^2\Pi_i, v=1)$ gyökök N_{OH}^* sűrűségét, a Boltzmann-eloszlás segítségével becsültem meg:

$$N_{OH}^* \approx 5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3} \quad (130)$$

A $T_G \approx 7000 \text{ K}$ gázhőmérsékleten, az OH gyökök termikus sebessége:

$$v_{OH} \approx \sqrt{\frac{3kT_G}{2m_{OH}}} \approx 2 \cdot 10^5 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1} \quad (131)$$

A $T_e \approx 7000 \text{ K}$ elektronhőmérsékleten, az elektronok termikus sebessége:

$$v_e \approx \sqrt{\frac{3kT_e}{2m_e}} \approx 6 \cdot 10^7 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1} \quad (132)$$

A Cr-I 428,97 nm átmenet valószínűsége [38]:

$$A_{428} = 3 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1} \quad (133)$$

A korábbi, (113) eredményem szerint, az elektronok sűrűsége:

$$n_e \approx 2,1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3} \quad (134)$$

dc_33_10

A nagy nyomású H_2O gőzben, a (126) egyenletbeli $\langle\sigma v\rangle$ integrálokban szereplő $\sigma(E)$ és $v(E)$ függvényeket nem ismerem (az irodalomban sem találhatók). Ezért, ezeket az integrálokat, első közelítésben, a $\langle\sigma v\rangle \sim \sigma \cdot v$ alapján, csak nagyságrendben tudom megbecsülni. Így a (121) hatáskeresztmetszeteket és a (130)-(134) adatokat a (126) egyenletbe írva, kapom, hogy:

$$\frac{N_{Cr,428}^*}{N_{Cr}^0} \approx 10^{-6} \quad (135)$$

A (135) arány értéke valóban igen kicsi. A kérdés csak, az, hogy mihez képest. Ezért, ezt az arányt, a termikus egyensúlyhoz tartozó, Boltzmann-eloszlásból is megbecsültem. Az $E_f=2,89$ eV felső nívó energia és a $T_e \approx 7000$ K esetében, az arány értéke a következő:

$$\frac{N_{Cr,428}^*}{N_{Cr}^0} \approx \exp\left(\frac{-E_f}{kT_e}\right) \approx 8,3 \cdot 10^{-3} \quad (136)$$

Ez közel négy nagyságrenddel nagyobb, mint a REK ütközések figyelembe vételével adódott (135) érték. Az összehasonlítás igen jól mutatja, hogy a (120) REK folyamatok milyen nagy hatásokkal ürítik ki az elektronütközéssel gerjesztett z^7P^0 felső nívót, zérussá téve a Cr-I 428,97 nm vonal intenzitását.

A Cr-I $z^7P^0 \rightarrow a^7S$ átmenet három színeképvonalat tartalmaz: $\lambda=425,43$ nm, 427,48 nm, 428,97 nm. A felső nívók energiája rendre a következők: 2,91 eV, 2,90 eV, 2,89 eV [38]. A $\lambda=520,45$ nm, 520,60 nm és az 520,84 nm átmenetek felső nívóinak energiái pedig: 3,323 eV, 3,322 eV, 3,320 eV [38]. A Cr-I $\lambda=425,43$ nm és a $\lambda=520,45$ nm átmenetek felső nívói közötti $\Delta=E(z^7P^0)-E(z^5P^0)=0,413$ eV energiakülönbség tér el a legnagyobb mértékben, 0,027 eV-tal, az $OH^*(v=1)$ $G(v=1)=0,44$ eV vibrációs energiájától. Ekkora eltérés esetén, a $\sigma_{REK} \approx 10^{-15}$ cm² [18]. Ezzel, a (135) arány értéke a következő lesz:

$$\frac{N_{Cr,428}^*}{N_{Cr}^0} \approx 10^{-5} \quad (137)$$

Ez pedig még így is közel három nagyságrenddel kisebb, mint a Boltzmann-eloszlásból kapott, (136) adat. Tehát a Cr-I $z^7P^0 \rightarrow a^7S$ átmenet mindhárom felső nívóján az atomok sűrűségét a (120) szerint végbemenő REK ütközések határozzák meg. Így, a fentiek szerint, mindhárom felső nívó kiürül, ezért mindhárom átmenet intenzitása zérus lesz.

A Cr-I 360,53 nm átmenet y^7P^0 felső nívóján lévő $N_{Cr,360}^*$ atomok sűrűségére, a (125) és (126) alapján a következő egyenletet kapom:

$$N_{Cr,360}^* \approx \frac{n_e \cdot N_{Cr}^0 \cdot \langle \sigma_e \cdot v_e \rangle}{A_{360} + N_{OH}^0 \cdot \langle \sigma_{REK} \cdot v_{OH} \rangle} \quad (138)$$

$A_{360}=3 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ -et és (121), (129), (131), (132), (134) adatokat a (138) egyenletbe helyettesítve, az y^7P^0 felső nívón és az a^7S alapállapotban lévő Cr-atomok sűrűségének aránya:

$$\frac{N_{Cr,360}^*}{N_{Cr}^0} \approx 3 \cdot 10^{-7} \quad (139)$$

A $T_e \approx 7000 \text{ K}$ és $E_f = 3,44 \text{ eV}$ adatokat a Boltzmann-eloszlásba helyettesítve, a (139) arány értéke a következő:

$$\frac{N_{Cr,360}^*}{N_{Cr}^0} \approx 3 \cdot 10^{-3} \quad (140)$$

A (139) és a (140) összehasonlítása ismét azt mutatja, hogy a (124) REK ütközések, igen jól kiürítik a Cr-I 360,53 nm átmenet y^7P^0 felső nívóját.

A $z^7P^0 \rightarrow a^7S$ átmenetnél leírtakhoz hasonlóan megmutatható, hogy az $y^7P^0 \rightarrow a^7S$ mindhárom átmeneténél, a felső nívó betöltöttségét a (124) REK ütközések határozzák meg.

A fenti becsléseim szerint, tehát a rezonáns, Cr-I ultraibolya és kék színképvonalak intenzitását, a megfelelő állapotú Cr-atomok és OH gyökök közötti, rezonáns energiakicserélő ütközések határozzák meg. Ezt nemcsak a megfelelő energianívók szoros egybeeséséhez tartozó, nagy σ_{REK} hatáskeresztmetszet okozza, hanem az OH gyökök kisülésbeli igen nagy sűrűsége is.

Végül bemutatom a fejezet elején említett feladat megoldását is.

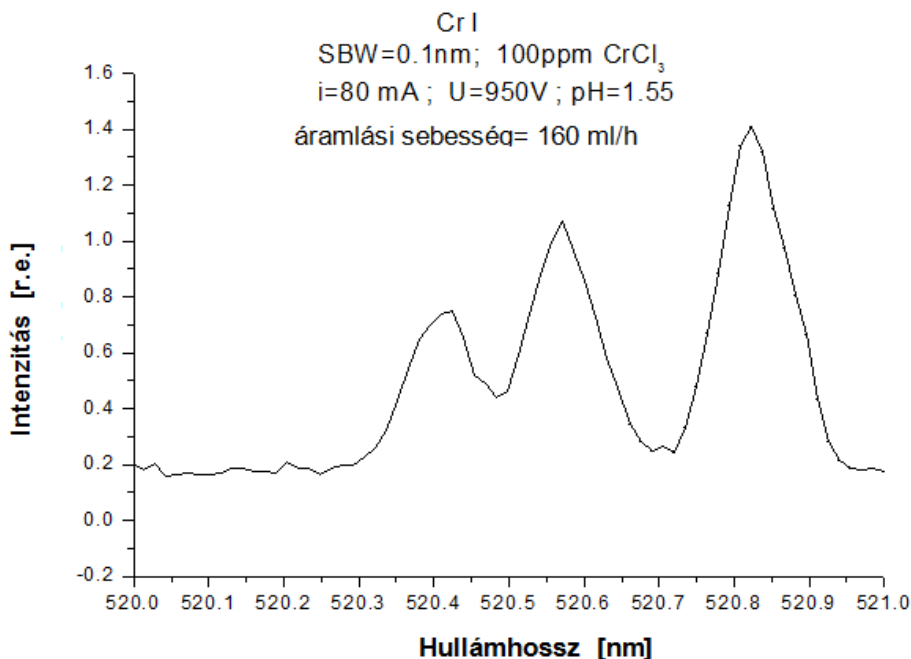
5.5. A megoldás

A kísérletek azt mutatták, hogy a kisnyomású H_2O gőzben a rezonáns Cr-I 428,97 nm vonal intenzitása gyakorlatilag zérus lett, ugyanakkor a nem rezonáns Cr-I 520,6 nm vonalé pedig megnőtt.

Ennek alapján megvizsgáltam az ELCAD által emittált Cr-I 520,45-520,84 nm átmenetek spektrumát. Ehhez, oldatként kétszer desztillált vízben 100 $\mu\text{g/ml}$ krómkloridot (CrCl_3) oldottam fel, továbbá az oldathoz sósavat adtam úgy, hogy az oldat $\text{pH}=1,55$ legyen. $I=80 \text{ mA}$ kisülési áram, 130 ml/min oldat áramoltatási

dc_33_10

sebesség és 0,1 nm spektrális felbontás esetén, az 56. ábrán látható spektrumot kaptam.



56. ábra: Az ELCAD által emittált, nem rezonáns Cr-I 520,45 nm, 520,602 nm és az 520,844 nm vonalak intenzitása a hullámhossz függvényében. Az oldatban a Cr koncentrációja 100 µg/ml, oldat pH=1,55, kisülési áram I=80 mA, spektrális felbontás 0,1 nm.

Analitikai célra, a szennyvizek krómtartalmának ELCAD monitorral történő meghatározásához, a kisülés által emittált, nem rezonáns Cr-I 520,60 nm és 520,85 nm vonalak intenzitása használható. Előzetes kísérleteimben a krómra elért legkisebb kimutatási határ 0,5 µg/ml.

Megállapítottam, hogy az ELCAD által emittált rezonáns Cr-I $\lambda=357,87-360,53$ nm és a $\lambda=425,43-428,97$ nm vonalak intenzitásai azért gyakorlatilag zérusok, mert a megfelelő állapotú Cr-atomok és OH gyökök között történő, (120) és a (124) rezonáns energiakicserélő ütközések a felső nivóikat teljesen kiűrik. Ezt becsléssel is alátámasztottam. Megmutattam, hogy az oldatbeli Cr-koncentráció meghatározására a nem rezonáns Cr-I 520,6-520,85 nm vonalak mért intenzitásai használhatóak.

6. AZ ELCAD ALKALMAZÁSA

Az ELCAD elv az analitikában egy teljesen új mérési módszer. Ezért, ezt le is szabadalmaztattuk:

T.Cserfalvi, P.Mezei: Process for atomising electrolytes and the chemical analysis thereof

US Patent Number: 5,760,897

Date of Patent: Jun.2.1998

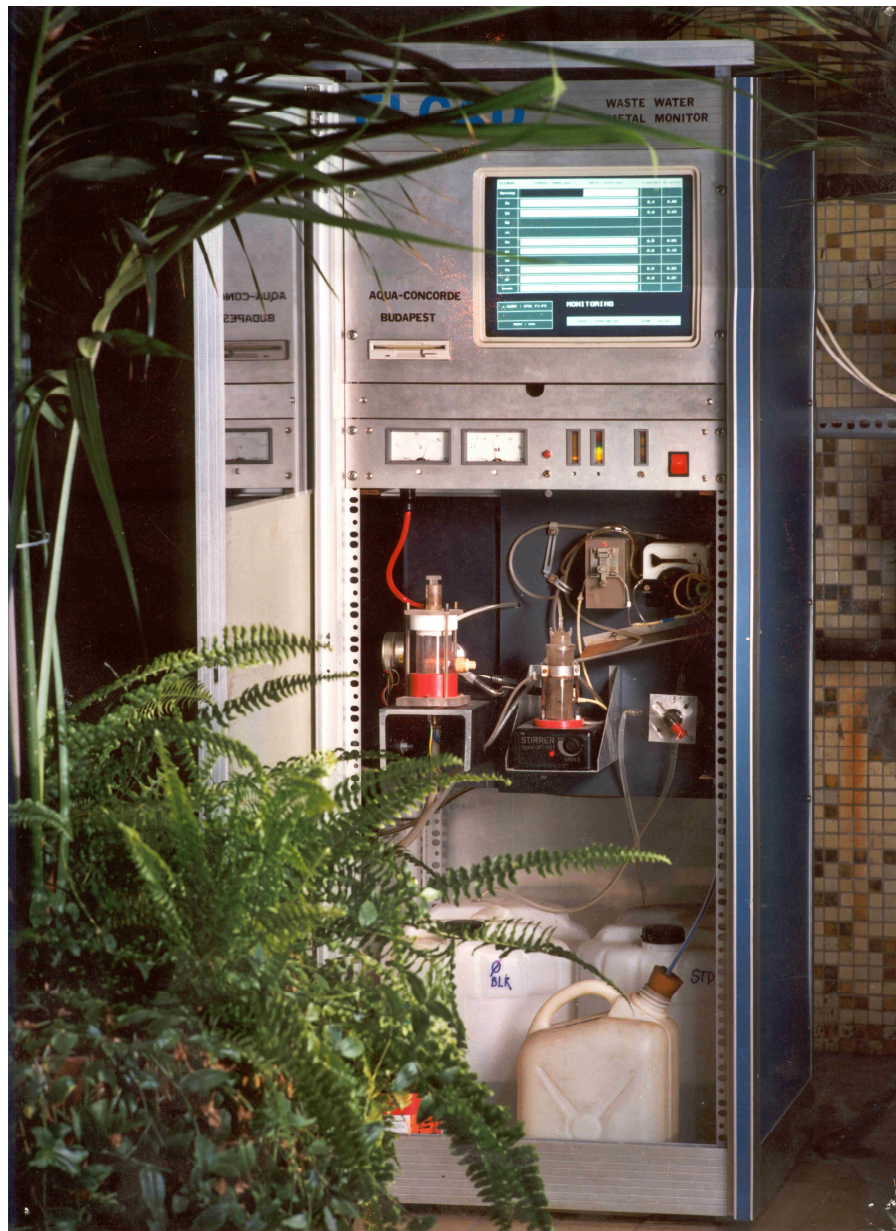
A mai napig az ELCAD elven működő monitor az egyetlen olyan készülék, amellyel a szennyvizek nehézfém koncentrációja, a helyszínen (ez a szennyvíztelep), folyamatosan (állandóan), felügyelet nélkül, automatikusan, közvetlenül mérhető.

Az ELCAD többbelemes, nehézfém monitort az Aqua-Concorde Kft, Budapest, fejlesztette ki és gyártja. A készülék egyes fémekre vonatkozó kimutatási határai mg/L -ben a következők: Na:0,06; K:0,2; Ca:0,4; Mg:0,8; Cd:0,8; Pb:0,8; Cu:0,06; Ni:0,4; Zn:0,1; Mn:0,4.

Az ELCAD monitor első prototípusa a Fővárosi Csatornázási Művek Észak-pesti szennyvízkezelő telepén működött, 1994-1996 között. A készülék, a telepre a főgyűjtő csatornán keresztül beérkező szennyvízben, közvetlenül mérte a Zn, Cd, Cu, Ni, és Pb nehézfémek koncentrációját. Az ELCAD monitor segítségével egyértelműen sikerült bebizonyítani, hogy a gyárak és vegyi üzemek, a nehézfémekkel szennyezett vizeiket főleg éjjel és munkaszüneti napokon engedik le a városi csatornahálózatba. A monitor képe az 57. ábrán látható.

Ezenkívül, az Aqua-Concorde Kft a következő cégeknek adott el ELCAD monitort, amelyeket üzembe is helyezett:

- 2 db, W.R. Grace Washington Research Center, Columbia MD, USA, 1994-1999
- 1 db Paksi Atomerőmű Rt. Vegyészeti Osztály, 1996
- 1 db, Youil Environmental Center, Seoul, Korea 1996-2000
- 1 db, Pannon Vízmű Rt. Győr, 2002-2004



57. ábra: Az Aqua-Concorde Kft. által készített, ELCAD nehézfém-monitor prototípusa a Fővárosi Csatornázási Művek Észak-Pesti szennyvíztelepén, 1994-1996.

7. AZ ELÉRT ÚJ EREDMÉNYEK

A kisülések fizikájában újdonságnak számító ELCAD jelenség vizsgálatai során elért új eredményeim a következők.

1. Megmutattam, hogy az elektrolitkatódos, atmoszférikus nyomású kisülés ködfény jellegű, a kisülés típusa pedig, az alkalmazott mérőcella keresztmetszetétől függően, normális vagy abnormális. Mindkét kisülési típus esetében megadtam a kisülést meghatározó mennyiségeket: a katódosést, a katódos áramsűrűséget, a katód sötéttér hosszát, a katódnál lévő tér erősségét, a töltéssűrűségek eloszlását a katód sötéttérben valamint a katódfelszín-katód sötéttér határretegben az elektron és gázhőmérsékletet. [T1,T2,T3,T4,T5,T10,T12].

2. Megmértem a j_c katódos áramsűrűség nyomásfüggését. A klasszikus hasonlósági törvénytől jelentősen eltérő, $j_c \approx \text{állandó} \cdot \sqrt{p}$ összefüggést kaptam. Ezt azzal magyaráztam, hogy az ELCAD plazma telített vízgőzben működik, amiben a H_2O^+ molekulaionok a pozitív ionok, a katód sötéttérben ezek fő vesztesége a (27) reakcióval történő, disszociatív rekombináció. Ennek alapján, a mért kifejezést le is vezettem. Méréssel és számítással megmutattam, hogy a közepesnél nagyobb nyomásokon, ahol a molekulaionok a pozitív ionok és ezek fő vesztesége a disszociatív rekombináció, a fémelektrodás kisülésekre is a $j_c \approx \text{állandó} \cdot \sqrt{p}$ összefüggés az érvényes, még nemesgázok esetében is [T6,T12].

3. Megfigyeltem, hogy az elektrolitban feloldott fémek kisülés által emittált atomi vonalai csak akkor jelennek meg a kisülés emittált spektrumában, ha az elektrolit a katód, és ebben az esetben, a fenti vonalak intenzitása független az alkalmazott környezeti gáz típusától. Az első eredményt a katódporlással, míg a másodikat azzal magyaráztam, hogy az ELCAD plazma telített vízgőzben működik. Az emittált, atomi fémvonalak intenzitásainak a nyomás, oldat pH és a kisülési áram függvényében való méréséből megállapítottam, hogy ezeket az intenzitásokat döntő mértékben az oldatból katódporlással a katód sötéttérbe került pozitív fémionok elektronütközéses rekombinációja határozza meg. A kisülés gázfázisához adagolt klór és $CHCl_3$ gáz esetében megfigyelt megnövekedett atomi fémvonal intenzitásokat a fémionok és kloridionok közötti, a fémion-elektron rekombinációnál jóval nagyobb sebességi állandójú, ion-ion rekombinációval magyaráztam [T7,T8,T9,T12].

4. Az OH emittált, ultraibolya, fel nem bontott sávfejeinek mért intenzitásarányából a T_{rot} rotációs hőmérséklet, az emittált rézvonalak mért intenzitásarányából pedig a T_e elektronhőmérséklet eloszlását adtam meg, a kisülés függőleges tengelye mentén. Az elektródák környékén $(T_{rot}/T_e) \rightarrow 1$ arányt, a

kisülés más helyein pedig (T_{rot}/T_e) $\approx$ 0,6-0,8 arányt kaptam. Ez összhangban van az atmoszférikus nyomású ködfény kisülések irodalmában közölt, $T_e=T_g$ összefüggéssel. A kapott hőmérséklet eloszlások alapján, értelmeztem az emittált, atomi fémvonalak és a háttér mért intenzitás eloszlásait [T11,T12].

5. Az ELCAD plazma által emittált rezonáns Cr-I ultraibolya ($\lambda=357,87\text{-}360,53$ nm) és kék ($\lambda=425,43\text{-}428,97$ nm) vonalak, a többi emittált fémvonaltól teljesen eltérő viselkedését (gyakorlatilag zérus intenzitásait), a megfelelő állapotú Cr-atomok és az OH gyökök közötti, rezonáns, energiakicserélő ütközésekkel megmagyaráztam. Ezek az ütközések a rezonáns átmenetek felső nívóit kiürítik, ezért a rezonáns átmenetek intenzitása zérus lesz. A magyarázatomat becsléssel is alátámasztottam. Megmutattam, hogy az emittált, nem rezonáns Cr-I 520,6 nm vonal intenzitásának mérésével az oldatok krómkoncentrációja meghatározható [T13].

7.1. AZ ÉRTEKEZÉS TÉZISEIHEZ TARTOZÓ FOLYÓIRAT KÖZLEMÉNYEK:

T1. T.Cserfalvi, P. Mezei, P.Apai: "Emission studies on a glow discharge in atmospheric pressure air using water as a cathode" *J. Phys.D. :Appl.Phys.* **26,** 2184-2188 (1993); if=0.87

T2. T.Cserfalvi, P. Mezei: "Direct Solution Analysis by Glow Discharge: Electrolyte-Cathode Discharge Spectrometry" *Journ. Anal. At. Spectr.* **9,** 345-349 (1994); if=2.88

T3. T.Cserfalvi, P.Mezei: "Operating mechanism of the electrolyte cathode discharge(ELCAD)" *Fresenius Anal. Chem.* **355,** 813-819 (1996); if=0.86

T4. P.Mezei, T. Cserfalvi, M. Jánossy: "The gas temperature in the cathode surface-dark space boundary layer of an electrolyte cathode atmospheric glow discharge" *J.Phys.D.:Appl.Phys.* **31,** L41-L42, (1998); if=1.11

T5. P.Mezei, T. Cserfalvi: "Charge densities in the electrolyte cathode atmospheric glow discharges (ELCAD)" *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **40,** 89-94 (2007) if=0.938
DOI: 10.1051/epjap: 2007123

T6. P. Mezei, T. Cserfalvi, M. Jánossy, K. Szócs, H.J.Kim: "Similarity laws for glow discharges with cathodes of metal and an electrolyte" *J.Phys.D.:Appl.Phys.* **31,** 2818-2825 (1998); if=1.11

dc_33_10

T7. P.Mezei, T.Cserfalvi, M.Jánossy: "The pressure dependence of the atmospheric electrolyte-cathode glow discharge (ELCAD) spectrum" *Journ. Anal.At. Spectr.* **12**, 1203-1208 (1997); if=4.1

T8. H.J.Kim, J.H.Lee, M.J.Kim, T.Cserfalvi, P.Mezei: "Development of open-air type electrolyte-cathode glow discharge-atomic emission spectrometry for determination of trace metals in water" *Spectrochimica Acta B* **55**, 823-831 (2000); if=2,608

T9. P.Mezei, T.Cserfalvi, H.J.Kim, M.A.Mottaleb: "The influence of chlorine on the intensity of metal atomic lines emitted by an electrolyte cathode atmospheric glow discharge" *The ANALYST* **126**, 712-714 (2001); if=2.03

T10. P. Mezei, T. Cserfalvi: "The investigation of an abnormal electrolyte cathode atmospheric glow discharge (ELCAD)" *J.Phys.D.:Appl.Phys.* **39**, 1-6 (2006) ; if=1.96

T11. P.Mezei, T.Cserfalvi, L.Csillag: "The spatial distribution of the temperatures and the emitted spectrum in the electrolyte cathode atmospheric glow discharge" *J.Phys.D.:Appl.Phys.* **38**, 2804-2811 (2005) ; if=1.96

T12. P.Mezei, T. Cserfalvi: "Electrolyte Cathode Atmospheric Glow Discharges for Direct Solution Analysis" *Applied Spectroscopy Reviews*, **42**, 573-604 (2007) ; if=4.250

T13. P.Mezei, T.Cserfalvi, P.Hartmann, L.Bencs: "The effect of OH radicals on Cr-I spectral lines emitted by d.c. glow discharges" *Spectrochimica Acta* **B65**, 218-224 (2010); if=2,85

7.2. AZ ÉRTEKEZÉS TÉZISEIHEZ TARTOZÓ KONFERENCIA KÖZLEMÉNYEK:

K1. T.Cserfalvi, P. Mezei, P.Apai: "ELCAD spectrometry: A new method for continuous analysis of aqueous solutions" XXVIII. Colloquium Spectroscopicum Internationale (CSI), Book of Abstract, p. Wp1.55 (York, 1993, U.K.)

K2. T.Cserfalvi, P. Mezei: "Direct Solution Analysis by Surface Glow Discharge: the ELCAD Spectrometry" Eurosensors VII. 26-29 sept. 1993. Budapest, Hungary, Book of Abstract p. 34.

K3. T.Cserfalvi, P.Mezei: "Operating mechanism of the electrolyte cathode discharge(ELCAD) " CSI-Post Symposium of Analytical Applications of Glow Discharge in Optical and Mass Spectroscopy, 1-4 sept. 1995. Dresden, Germany, Book of Abstract, ed. by V.Hoffmann, p. A-4p

K4. H.J.Kim, T.Cserfalvi, P.Mezei: "The influence of Cl₂ on the emission intensity of metal atomic lines emitted by the

dc_33_10

electrolyte cathode atmospheric glow discharge (ELCAD). Book of Abstracts of XXX. CSI 1997. Melbourne, Australia, p.42.

K5. J.W.Lee, H.J.Kim, S.Y.Yang, B.Y.Gee, T.Cserfalvi, P.Mezei: "Fundamental and analytical applications of electrolyte cathode atomic glow discharge (ELCAD) as a new source for on-line monitoring of metals in flowing water" Invited lecture on the XXXI. Colloquium Spectroscopicum Internationale-n. Sept 5-10, 1999. Ankara-Turkey, Book of Abstract, p.15-IL-5

K6. P.Mezei, T.Cserfalvi, L.Csillag: "Investigations on the spatial distributions of gas and electron temperature together with atomic and molecular emission in the electrolyte cathode atmospheric glow discharge (ELCAD)" Oral presentation on the EUROPEAN WINTER CONFERENCE ON THE PLASMA SPECTROCHEMISTRY 2005, 30 Jan-Febr 5, Budapest 2005 (Compact disc)

K7. T.Cserfalvi, P.Mezei : "Investigations on the element dependency of sputtering process in the electrolyte cathode atmospheric discharge" Oral presentation on the EUROPEAN WINTER CONFERENCE ON THE PLASMA SPECTROCHEMISTRY 2005, 30 Jan-Febr 5, Budapest 2005 (Compact disc)

K8. T.Cserfalvi, P.Mezei: "Multimetal detector based on ELCAD optical emission spectrometry principle for capillary analytical systems" Poster at the EUROPEAN WINTER CONFERENCE ON THE PLASMA SPECTROCHEMISTRY 2005, 30 Jan-Febr 5, Budapest 2005 (Compact disc)

K9. T.Cserfalvi, P.Mezei: „The radial emissivity distribution of N₂-337 nm and OH-306 nm bands in the electrolyte cathode atmospheric glow discharge (ELCAD)", *COLLOQUIUM SPECTROSCOPICUM INTERNATIONALE XXXVI, Aug.30-Sept.3. 2009, Budapest, Hungary*, Poster PW-85, CSI XXXVI compact disc, ISBN: 978-963-9319-97-4

K10. P.Mezei, T.Cserfalvi, L.Bencs, K.György: „ Investigation of the metal distributions in the plasma of the electrolyte cathode atmospheric glow discharge (ELCAD) by atomic absorption spectroscopy (AAS)" *COLLOQUIUM SPECTROSCOPICUM INTERNATIONALE XXXVI, Aug.30-Sept.3. 2009, Budapest, Hungary*, Poster PW-86, CSI XXXVI compact disc, ISBN: 978-963-9319-97-4

K11. P.Mezei, T.Cserfalvi: „The effect of the OH radical on the occurrence of the Cr-I line in the emitted spectrum of the ELCAD" *Lecture on the EW-GDS (European Working Group of Glow Discharge Spectroscopy) MEETING AND TRAINING COURSE, Aug.30-Sept.3. 2009, Budapest, Hungary*, CSI XXXVI- EW-GDS Meeting and Training Course compact disc, ISBN: 978-963-9319-97-4

KÖSZÖNETNYÍLVÁNÍTÁS

Mindenekelőtt, köszönetemet szeretném kifejezni barátomnak és munkatársamnak, Cserfalvi Tamásnak, az Aqua-Concorde Kft. igazgatójának, azért, hogy együtt dolgozhattunk ezen, a ma már valóban világszerte ismertté vált ELCAD területen. Köszönöm azt, hogy széleskörű tudásával nélkülözhetetlen társam volt a kísérletek kidolgozásában, megvalósításában és a kapott eredmények kiértékelésében. Köszönöm az állandó biztatását, ma is meglévő kitartását. Különösen hálás vagyok azért a kutatói hozzáállásáért, szemléletéért, ami szerint egy gyakorlati feladat megoldása is igen komoly tudományos teljesítményt (alapkutatást) igényel.

Köszönettel tartozom néhai Dr. Jánossy Mihálynak, volt osztályvezetőmnek, akitől nagyon sokat tanultam. Kiváltképp azt, hogy egyszerű modellalkotással miként lehet a lényegét megragadni. Köszönöm továbbá, hogy ezt a kutatást kezdettől fogva igen érdekesnek, fontosnak tartotta, és támogatta, sőt személyesen is részt vett benne, amíg ezt az egészségi állapota lehetővé tette. A vele folytatott diszkussziók nemcsak hasznosak, hanem élvezetesek voltak és máig felejthetetlenek.

Köszönettel tartozom Muráti Józsefnek az ELCAD nagyfeszültségű tápegység elkészítéséért, amely 15 éve hibátlanul működik.

Szeretném megköszönni munkatársaimnak, Tóth Józsefnek, Thománné Forgács Juditnak és Császár Györgynek, a kísérletek technikai megvalósításában nyújtott segítségét.

Köszönet illeti Dr. Csillag Lászlót, a spektroszkópiai kísérletekben adott segítségéért.

Dr. Hartmann Péter és Dr. Horváth Péter kollégáimnak szeretném megköszönni a közös, hasznos diszkussziókat, számítástechnikai segítségüket.

Köszönöm az Országos Tudományos Kutatási Alap támogatását, hogy az 1995-óta elnyert(T-014850,T-042493,T-029112, K-68390) pályázatok segítségével tanulmányozhattam az ELCAD jelenséget.

Köszönöm Dr. Donkó Zoltán tudományos tanácsadónak, az MTA SZFKI Lézerfizikai Osztály vezetőjének támogatását.

Köszönöm Dr. Kollár János akadémikusnak, az MTA SZFKI igazgatójának, hogy biztosította számomra a munkavégzést.

Köszönettel tartozom volt gimnáziumi fizika tanáromnak, Dr. Ujj Jánosnak, akinek a biztatása nélkül nem írtam meg volna ezt a dolgozatot.

IRODALOM:

1. Y.P.Raizer: „Gas Discharge Physics” Springer, Berlin (1991)
2. A. von Engel: „Ionized Gases” Clarendon Press, Oxford (1965)
3. E. Nasser: „Fundamentals of Gaseous Ionization and Plasma Electronics” Wiley-Interscience, New York (1971)
4. G.Francis: „The Glow Discharges at Low Pressures”, Encyclopedia of Physics, Vol. XXII. Szerk.: S.Flügge, Springer, Berlin (1956)
5. S.C.Brown: „Introduction to Electrical Discharges in Gases” John Wiley, New York (1966)
6. A.Bogaerts, R.Gijbels, V.Serikov: J.Phys.D.:Appl.Phys. **87**, 8334-8345 (2000)
7. F.M.Penning: „Electrical Discharges in Gases” Philips Technical Library, Cleaver-Hume Press LTD, London, 1957
8. W.Elenbaas: „Light Sources” Philips Technical Library, Crane-Russak, New York (1972)
9. S.Kitsinelis, G.Zissis, E.Fokitis: J.Phys.D.:Appl.Phys. **42**, 045209 (2009)
10. H.Y.Fan: Phys.Rev. **55**, 769-775 (1939)
11. W.A.Gambling, H.Edels: British Journal of Appl.Phys. **5**, 36-39 (1954)
12. H.Edels, W.A.Gambling: Proc.Roy.Soc. **A249**, 225-236 (1958)
13. V.I.Arkhpenko, A.A.Kirillov, Ya.A.Safronau, I.V.Simonchik, S.M.Zgirouski: Plasma Sources Sci.Technol. **18**, 045013 (2009)
14. T.J.Massey: J.Appl.Phys. **36**, 373-380 (1965)
15. R.M.Hobson: „Dissociative Recombination Processes in High temperature Plasmas” Lectures given at Summer School on Physics of Ionized Gases, Ed. By: B.Perovic, Boris Kidric Institute of Nuclear Sciences, Beograd (1969)
16. Y.Ichikawa, S.Teii: J.Phys.D.:Appl.Phys. **13**, 2031-2043 (1980)
17. S.Pekárek, J.Rosenkranz, F.Hanitz, V.Kríha: „Atmospheric Pressure electric Discharge in Fast Flowing Air” Proceedings, Contributed Papers of XXIII. ICPIG International Conference on

dc_33_10

Phenomena in Ionized Gases, Vol.I. Ed.: M.C.Bordage, A.Gleizes, Toulouse, France, 17-22 July 1997.

18. C.S.Willett: "Introduction to Gas Lasers: Population Inversion Mechanisms" Pergamon Press, Oxford (1974)

19. J.Gubkin: Ann.Phys. 32, 117 (1887)

20. A.Hickling, J.K.Linacre: J.Chem.Soc. 711-720 (1954)

21. A.R.Denaro, A.Hickling: J.Electrochem.Soc. 105, 265 (1958)

22. A.Hickling, M.D.Ingram: Trans.Faraday Soc. 60, 783 (1964)

23. A.R.Denaro, K.O.Hugh: Electrochimica Acta 17, 549-559 (1972)

24. A.Hickling: "Electrochemical Processes in Glow Discharge Electrolysis at Gas-Solution Interface" : Modern Aspects of Electrochemistry , Ed. by: J.O.M.Bockris, B.E.Connay, Butterworth, London (1971)

25. F.M.Gaysin, F.A.Gizatullina, R.R.Kamalov: Fizika i Chemija Obratkova Materialov 58-64 (1985)

26. T. Cserfalvi, P.Mezei: Fresenius J.Anal.Chem. 355, 813-819 (1996)

27. T.Cserfalvi, P.Mezei: J.Anal.At.Spectr. 18, 596-602 (2003)

28. E.J.Hart, M.Anbar: "The hydrated electron" Wiley, New York (1970).

29. J.W.Boyle et al: J.Phys.Chem. 73, 2886-2890 (1969)

30. G.Francis: "Ionization phenomena in gases" , Butterworths, London (1960)

31. T.J.Dolan: J.Phys.D.:Appl.Phys. 26, 4-8 (1993)

32. M.N.Hirsh, H.J.Oskam: "Gaseous Electronics" Vol.I.:Electrical Discharges, Academic Press, New York (1978)

33. H.S.W.Massey, H.B.Gilbody: "Recombination" Electronic and Ionic Impact Phenomena Vol.IV. Ed. by: H.S.W.Massey, Clarendon Press, Oxford (1974)

34. R.D.Bates: "Polyatomic ion dissociative recombination" Dissociative recombination:Theory, Experiments and Applications, NATO Advanced Science Institutes Series, Ed.: B.R.Rowe, J.B.A.Mitchell, A.Canosa, Plenum Press, New York (1992)

dc_33_10

35. J.B.Hasted: „Physics of Atomic Collisions” Buttrworths, London (1964)
36. L.B.Loeb: „Electron Emission and Gas Discharge I.” Encyclopedia of Physics, Vol.XXI. Ed.: S.Flügge, Springer, Berlin (1956)
37. NIST(National Institute of Standard and Technology) Chemical kinetics database: <http://kinetics.nist.gov/kinetics>
38. NIST(National Institute of Standard and Technology) Atomic Spectroscopic Database: <http://physics.nist.gov/phys.ref.data>
39. P.Mezei, T.Cserfalvi, H.J.Kim, M.A.Mottaleb: The Analyst **126**, 712-714 (2001)
40. P.Boumans: „Theory of Spectrochemical Excitation” Hilger-Watts, Bristol (1966)
41. J.R.Fuhr, W.Wiese: NIST Atomic transition probability, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 82nd edition, Ed: D.R.Lide, CRC Press, Washington, New York (2001-2002)
42. <http://www.nrao.edu>
43. S.Pellerin, J.M.Cormier, F.Richard, K.Musiol, J.Chapelle: J.Phys.D.:Appl.Phys. **29**, 726-739 (1996)
44. S.Y.Moon, W.Choe: Spectrochim.Acta **B58**, 249-257 (2002)
45. Ch. de Izarra: J.Phys.D.:Appl.Phys. **33**, 1697-1704 (2000)
46. H.Rabat, Ch. de Izarra: J.Phys.D.:Appl.Phys. **37**, 2371-2375 (2004)
47. G.H.Dieke, H.M.Crosswhite: J.Quant.Spectrosc.Radiat.Transfer. **2**, 97-199 (1961)
48. D.Maric, P.Hartmann, G.Malovic, Z.Donkó, Z.L. Petrovic: J.Phys.D.:Appl.Phys. **36**, 2639-2648 (2003)
49. K.Rózsa, A.Gallagher, Z.Donkó: Phys.Rev.E. **52**, (1) 913-918 (1995)
50. S.Medovic, B.R.Locke: J.Phys.D.:Appl.Phys. **40**, 7734-7746 (2007)
51. B.Ruscic, A.F.Wagner, L.B.Harding, R.L.Asher et al: J.Phys.Chem.A. **106**, 2727-2747 (2002)
52. I.A.Soloshenko, V.V.Tsiolko, S.S.Pogulay et al: Plasma Source Sci.Technol. **18**, 045019 (2009)

53. G.Herzberg: „The spectra and studies of single free radicals. An introduction to molecular spectroscopy” , Cornell University Press, Ithaca, London (1971)
54. R.Mavrodineanu, H.Boiteux: „L'Analyse Spectrale quantitative par la Flamme” Masson et C^{ie}, Paris (1954)
55. V.S.Strelnitski: Sov.Phys.Usp. 17, (2) 507-527 (1975)
56. www.cfa.harvard.edu/HITRAN
57. J.R.Bochinski, E.R.Hudson, H.J.Lewandowski, Jun Ye: Phys.Rev.A. 70, 043410 (2004)
58. J.Luque, D.R.Crosley: J.Chem.Phys. 109, 439-448 (1998)
59. B.Rosen: „Spectroscopic Data to Diatomic Molecules”, International Tables of Selected Constants Vol.17., Pergamon Press, Oxford (1970)
60. J.D.McKinley, J.D.Garvin, M.J. Boudart,: J.Chem.Phys. 23, (5) 784-786 (1955)
61. J.D.Garvin, H.P.Broida, H.J.Kostkowski: J.Chem.Phys. 32, (3) 880-887 (1960)
62. P.Colin, P.F.Coheur, M.Kiseleva, A.Vandeale, P.F.Bernath: J.Mol.Spectroscopy 214, 225-226 (2002)
63. D.D.Nelson, A.Schiffmann, J.Nesbit: J.Chem.Phys. 90, 5443-5454 (1989)
64. A Goldman, W.G.Schoenfeld, D.Goorvitch, C.Chakerian, H.Dothe, F.Mélen, M.C.Abrams, J.E.A. Selby: J.Quant.Spectrosc.Radiat. Transfer 59, 453-469 (1998)
65. N.Boudesocque, C.Vandensteendam, C.Lafon, C.Girolld: „Hydrogen production by thermal water splitting using a thermal plasma”, Proceedings of 16th world Hydrogen Energy Conference, WHEC 16, 13-16 June, Lyon, France