

dc_33_10

MTA DOKTORI ÉRTEKEZÉS TÉZISEI

**ELEKTROLITKATÓDOS ATMOSZFÉRIKUS NYOMÁSÚ
KÖDFÉNYKISÜLÉS VIZSGÁLATA**

MEZEI PÁL

a fizikai tudományok kandidátusa

MTA SZILÁRDTESTFIZIKAI ÉS OPTIKAI KUTATÓ INTÉZET

BUDAPEST

2010

BEVEZETÉS:

A környezetvédelem egyik legsúlyosabb problémája az, hogy a gyárak, vegyi üzemek a toxikus nehézfémekkel (Zn, Cd, Cu, Cr, Co, Ni, Pb) terhelt szennyvizeiket illegálisan, a városi szennyvízhálózatba ürítik. Ez többszörös károkat okoz. Egyrészt lehetetlenné teszi a szennyvizek biológiai tisztítását, a tisztítás során keletkező iszapot az újrahasznosítás helyett a veszélyes hulladéklerakóba kell elhelyezni, továbbá az élővizekbe kikerülő nehézfémek súlyos mérgezéseket okozhatnak.

Ennek megakadályozásához a szennyvízhálózat nehézfém tartalmának monitorozása (helyszínen történő, folyamatos, felügyelet nélküli, automatikus mérése) szükséges. A jól ismert laboratóriumi módszerek (AAS=Atomic Absorption Spectroscopy, ICP-OES=Inductive Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy) erre a feladatra nem használhatóak. Ezek laboratóriumi készülékek, nagy méretűek, a helyszínre nem kihelyezhetőek, állandó mintaelőkészítést igényelnek, ezért felügyelet nélkül nem működtethetők. A szennyvizek zsír, fekália, lebegőanyag tartalma miatt, a felületi érzékelők sem használhatóak.

E feladat megoldására Cserfalvi Tamással közösen fedeztük fel az elektrolitkatódos, atmoszférikus nyomáson működő ködfény kisülést (Electrolyte Cathode Atmospheric glow Discharge = ELCAD). A szennyvíz, ami feloldva tartalmazza a nehézfémeket, a katód. Felette kb. 3 mm távolságra helyezkedik el egy W-anód. E két elektróda között, a környező levegő atmoszférában, egy egyenáramú ködfény kisülést hozunk létre. A kisülés által kibocsájtott színek tartalmazza az oldatbeli fémek atomi színekvonalait. Ezek intenzitásméréséből az oldatbeli fémek koncentrációja meghatározható.

Az ELCAD elv az analitikában egy teljesen új mérési módszer. Ennek kémiai, analitikai vizsgálatait Cserfalvi Tamás végezte el, ő készítette a vizsgálatokban alkalmazott mérőcellákat.

Az ELCAD azonban a gázkisülések fizikájában is teljesen új, eddig még nem tanulmányozott jelenség. Ezért a dolgozatom tárgya az ELCAD kisülésfizikai 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.

VIZSGÁLATI MÓDSZEREK:

Az ELCAD jelenség kisülés fizikai vizsgálataihoz egy, a már működő ELCAD monitorban lévővel azonos, nagykeresztmetszetű, öntisztuló jellegű és egy kisebb átmérőjű, kapilláris elrendezésű mérőcellát használtam.

A kisülés megjelenési formáját és részeit, CCD kamera és számítógép segítségével kaptam, nagyított képen tanulmányoztam. Megmértem az égési feszültség-kisülési áram jelleggörbéket, az áramsűrűséget és annak áramtól való függését. Ezek alapján megállapítottam a kisülés jellegét (ködfény kisülés) és típusát (normális vagy abnormális). A katódosást a mért égési feszültség-elektrodatávolság görbe zérus elektrodatávolságra extrapolált értékéből határoztam meg.

A katód sötétterben lejátszódó, önfenntartási folyamatok felderítése érdekében, megmértem a kisülés katódos áramsűrűségét a nyomás függvényében.

Az ELCAD gyakorlati alkalmazása miatt kiemelkedően fontos tisztázni azokat a folyamatokat, amelyek az oldatbeli fémek

dc_33_10

kisülés által emittált vonalainak intenzitását meghatározzák. Ezért, ezeket az intenzitásokat tanulmányoztam a nyomás, az oldat pH érték és a kisülési áram függvényében.

A kisülésbeli T_e elektronhőmérsékletet, az emittált Cu-I 510,5 nm és 515,3 nm vonalak mért intenzitásarányából határoztam meg. A T_g gázhőmérsékletet a T_{rot} hőmérséklettel közelítettem, és ez utóbbit az emittált OH ultraibolya, fel nem bontott 306,54 nm, 306,84 nm és 308,89 nm sávfejeinek mért intenzitásarányából határoztam meg. A kísérleti eredmények felhasználásával, a T_e és a T_g hőmérsékletek értékeit számítással (becsléssel) is megadtam.

A kísérleti eredmények segítségével meghatároztam a katód sötéttérbeli töltések eloszlását.

A városi szennyvízhálózatban előforduló, egyik legmérgezőbb nehézfém a króm. A természetes vizek védelme miatt, kiemelkedően fontos a szennyvizek krómtartalmának mérése. Az ELCAD által emittált, atomi, rezonáns Cr-I vonalak intenzitásai, a többi fémvonal intenzitásától teljesen eltérően, zérusok. Az ezt okozó folyamatok kiderítése érdekében, az emittált, rezonáns és nem rezonáns Cr-I vonalak intenzitását vizsgáltam egy egyenáramú, alacsony nyomású, fémkróm katódos ködfény kisülésben, He, levegő és H₂O gázokban.

Kutatásaimat az elnyert OTKA T-14850 (1995-98), T-029112 (1999-2002), T-04249 (2003-2007) és a K-68390 (2007-2011) pályázatok támogatásával végeztem.

TÉZISPONTOK:

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 katódosítást, a katódos áramsűrűséget, a katód sötéttér hosszát, a katódnál lévő tér erősségét, a töltéssűrűségek eloszlását a katód sötéttérben valamint a katódfelület-katód sötéttér határterületben 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 közepesenél 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].

dc_33_10

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 $(T_{\text{rot}}/T_e) \rightarrow 1$ arányt, a kisülés más helyein pedig $(T_{\text{rot}}/T_e) \approx 0,6-0,8$ 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 ($\lambda=357,87-360,53$ nm) és kék ($\lambda=425,43-428,97$ 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].

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

dc_33_10

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

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 elctrolyte-as-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=2,853

AZ ÉRTEKEZÉS TÉZISEIHEZ TARTOZÓ KONFERENCIA KÖZLEMÉNYEK:

K1. T.Cserfalvi, P. Mezei, P.Apai: "ELCAD spectrometry: A new method for continous analysis of aqueus solutions" XXVIII. Colloqium 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" Euroensors 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 Analitical 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 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

dc_33_10

the XXXI. Colloquium Spectroscopicum Internationale-n. Sept 5-10, 1999. Ankara-Turkey, Book of Abstract, p.15-IL-5

K6. S.H.Chang, C.H.Cho, Y.A.Woo, H.J.Kim, T.Cserfalvi, P.Mezei: "Development of in-situ analysis of heavy metals in drinking waster water by glow discharge electrolysis atomic emission spectroscopy" Contributed lecture on PITTCON 97 (Pittsburg Conference on Aanalytical Chemistry and Applied Spectroscopy), Atlanta GA, 1997, USA

K7. 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)

K8. 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)

K9. 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)

K10. T.Cserfalvi, P.Mezei: „The radial emissivity distribution of N₂-337 nm and OH-306 nm bands int he electrolyte cathode atmospheric glow discharge (ELCAD)", *COLLOQUIUM SPECTROSCOPICUM INTERNATIONALE XXXVI*, Aug.30-Sept.3. 2009, Budapest,

dc_33_10

Hungary, Poster PW-85, CSI XXXVI compact disc, ISBN: 978-963-9319-97-4

K11. 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*

K12. 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*

AZ ELCAD FELHASZNÁLÁSA:

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.

dc_33_10

Az ELCAD többbelemes, nehézfém monitort az Aqua-Concorde Kft, Budapest, fejlesztette ki és gyártja.

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 a Pb nehézfémek koncentrációját. 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 segítségével egyértelműen sikerült bebizonyítani, hogy a gyárak és vegyi üzemek, a nehézfémekkel szennyezett vizeiket főleg éjjel és munkaszüneti napokon engedik le a városi csatornahálózatba.

További eladott, és üzembe helyezett ELCAD monitorok:

1. W.R.Grace Washington Research Center, MA, USA. (1994-99)
2. Paksi Atomerőmű Rt. Vegyészet Osztály (1996)
3. YUIL Environmental Center, Seoul, Korea(1999-2000)
4. Pannon Vízmű Rt. Győr. (2002-2004)