

# AZ OTKA 68390 SZÁMÚ PÁLYÁZAT SZAKMAI ZÁRÓJELENTÉSE

## I. AZ ELCAD ÁLTAL EMITTÁLT Cr-I REZONÁNS VONALAK ZÉRUS INTENZITÁSAINAK VIZSGÁLATA:

### 1.ATOMABSORPCIÓS SPEKTROSKÓPIAI MÉRÉSEK:

Az AAS kísérletekkel arra kerestük a választ, hogy a Cr-atomok jelen vannak-e az elektrolitkatódos, atmoszférikus ködfény kisülés (ELCAD) plazmájában. Ezért, egy optikai előre rögzített, mikrométer csavarokkal x és z irányban állítható, kapilláris ELCAD cellát helyeztünk be egy 30 éves, AAS3 (Carl Zeiss, Jena, DDR) atomabszorpciós készülékbe úgy, hogy annak porlasztóegységét eltávolítottuk, és ennek helyére illesztettük az ELCAD cellát.

Az AAS3 gyárilag rögzített optikáján utólag állítani nem tudtunk. Ezt az optikát az üreges katódú lámpákra (HCL), mint fényforrásokra, az analitikai láng és a grafitkemence abszorpciós térfogatára tervezték. Az ELCAD plazma térfogata az előbbiekenél legalább négy nagyságrenddel kisebb, a HCL-ek fényét az optika az abszorpciós térfogat közepén, egy ~ 2 mm átmérőjű foltra fókuszálta le. Ahhoz, hogy a  $\log(I_0/I)$  dekadikus abszorbanciát mérni tudjuk, a fenti okok miatt, nagy fémkoncentrációjú (1000-2500  $\mu\text{g/ml}$ ) oldatokat használtunk.

Az emisszióban korábban mért eloszlásokkal való összehasonlítás érdekében a Cr-I 359-360 nm, Na-I 589 nm, Zn-I 213,8 nm, Cd-I 228,8 nm, Cu-I 324,7 nm, Pb-I 283,3 nm átmenetekre mértük meg a  $\log(I_0/I)$  értékét a katódtól mért távolság függvényében. Ehhez a monokromátor belépő rése elé egy 0,5 mm átmérőjű diafragmát helyeztünk el, és az ELCAD cellát a mikrométer csavarral függőlegesen mozgattuk. Mindegyik esetben, a kapott  $\log(I_0/I)$  értékek a katódtól való távolság növelésével csökkentek. Ez az eloszlás egyezik az emisszióban megfigyeltekkel. Azonban a legkisebb  $\log(I_0/I)$  értéket a Cr-I átmenetekre kaptuk. Ezek szerint, a Cr-atomok, ha nem túl nagy sűrűségben is, de jelen vannak az ELCAD plazmában. De ez még nem indokolja a Cr-I emittált rezonáns vonalak zérus intenzitásait.

Az ELCAD plazma, mint mikroplazma közvetlen atomabszorpciós spektroszkópiai vizsgálata egy eddig még nem alkalmazott, alternatív plazmadiagnosztikai módszer lehet. Használhatóságát bemutatandó, meghatároztuk a módszer kimutathatósági határait (Zn-I 213,8 nm: 0,9 mg/L; Cd-I 228,8 nm: 3,4 mg/L; Cu-I 234,7 nm: 4,2 mg/L; Na-I 589 nm: 9,2mg/L).

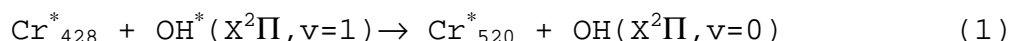
2. MÉRÉSEK ALACSONY NYOMÁSÚ (P=0,8 mbar) FÉMKRÓM-KATÓDOS KÖDFÉNY KISÜLÉSBE:

Alacsony nyomáson nagy átlagos elektronenergia és a nagy mértékű katódporlás miatt nagy emittált Cr-I vonalintenzitások várhatóak. A fémkróm-katód pedig lehetővé teszi, hogy különböző gázokban vizsgáljuk a Cr-I vonalak intenzitásait. A Cr-I 520,6 nm nemrezonáns és a Cr-I 428,9 nm rezonáns átmenetek intenzitás eloszlásait mértük az elektródák között, a kisülés függőleges tengelye mentén, hélium gázban, levegőben és vízgőzben (p=0,8 mbar).

Héliumban és levegőben mindkét Cr-I vonal intenzitás eloszlása azonos volt, a katód környékén jelentkezett a maximum.

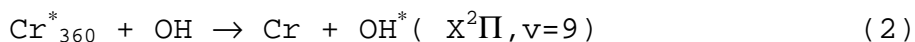
Azonban vízgőzben a Cr-I 520,6 nm vonal intenzitása az előbbihez képest nőtt, míg a Cr-I 428,9 nm vonal intenzitása zérus lett. Ez a keresett effektus, ami a vízgőz hatását mutatja. Értelmezéséhez figyelembe kell venni a következőket.

A p=0,8 mbar-on a nagy átlagos elektronenergia, míg p=1 atm esetében a nagy  $T_G \approx 7000$  K miatt a  $H_2O$  molekulák H-atomokra és OH gyökökre esnek szét. Ez utóbbi esetben az OH sűrűsége nagy:  $N_{OH} \approx 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Az elektronütközés egyrészt Cr-I 520,6 nm és 428,9 nm átmenetek felső nívóira gerjesztett  $Cr^*_{428}$  és  $Cr^*_{520}$  atomokat, másrészt az első vibrációs nívóra gerjesztett  $OH^*(X^2\Pi, v=1)$  gyököket hozza létre. A két Cr-I átmenet felső nívói közötti energiakülönbség  $\Delta E = 0,43$  eV, míg az  $OH^*(X^2\Pi, v=1)$  vibrációs energiája = 0,44 eV. Ezek között egy szoros energiaegyebeesés van, ezért a  $Cr^*_{428}$  atomok és az  $OH^*(X^2\Pi, v=1)$  gyökök között rezonáns energiakicserélő (REK) ütközések mennek végbe:



Ennek során  $Cr^*_{520}$  atomok és alapállapotú  $OH(X^2\Pi, v=0)$  gyökök keletkeznek. Mivel az (1) REK ütközések hatáskeresztmetszete jóval nagyobb, mint az elektronütközésé, ezért az (1) REK ütközések az elektronütközéssel a Cr-I 428,9 nm átmenet felső nívójára gerjesztett Cr-atomokat átszállítják a Cr-I 520,6 nm átmenet felső nívójára. Azaz, a rezonáns 428,9 nm átmenet felső nívója kiürül, így e vonal intenzitása zérus lesz, míg az 520,6 nm átmenet felső nívón lévő Cr-atomok sűrűsége nő, tehát e vonal intenzitása nő.

Hasonló módon magyarázható a rezonáns Cr-I 360 nm vonal zérus intenzitása az ELCAD-ban. Itt a Cr-I 360 nm felső nívó energiája az  $OH^*(X^2\Pi, v=9)$  vibrációs energiájával esik egybe, 0,02 eV eltéréssel. Itt az elektronütközéssel a Cr-I 360 nm átmenet felső nívójára gerjesztett  $Cr^*_{360}$  atomok és az alapállapotú OH gyökök között mennek végbe a REK ütközések:



A (2) REK ütközések során alapállapotú Cr-atomok és a  $v=9$  vibrációs nívóra gerjesztett  $\text{OH}^*(X^2\Pi, v=9)$  gyökök keletkeznek. A megfelelő nívók energiáinak szoros egybeesése miatt, a (2) REK ütközések hatás keresztmetszete jóval nagyobb, mint az elektronütközéseké. Ezért, a (2) REK ütközések képesek kiüríteni az elektronütközéssel feltöltött Cr-I 360 nm átmenet felső nívóját. Emiatt, az emittált Cr-I 360 nm vonal intenzitása zérus lesz.

Az előbbi magyarázatokat a rate-egyenleteket felhasználó számításokkal is igazoltuk.

Így a Cr-probléma megoldása: az oldatbeli Cr-koncentráció a Cr-I 520,4-520,8 nm vonalak mért intenzitásából meghatározható.

## **II: AZ ELCAD ÁLTAL EMITTÁLT Ba-I ÉS Se-I VONALAK ZÉRUS INTENZITÁSAINAK VIZSGÁLATA:**

### 1. Ba-I ÁTMENETEK VIZSGÁLATA:

A Cr-I átmenetek vizsgálatánál ismertetett atomabszorpciós spektroszkópiai (AAS) mérésekkel arra kerestük a választ, hogy a Ba-I atomok jelen vannak-e az ELCAD plazmában. Azonban, a  $\lambda=200-780$  nm hullámhossz tartományban zérus dekadikus abszorbananciát kaptunk. Ugyanezt az eredményt kaptuk akkor is ha a spektrokémiában jól ismert komplexképző anyagokat (EDTA, TAC) adtunk a báriumtartalmú oldatainkhoz.

A  $\lambda=200-780$  nm hullámhossz tartományban elvégzett emissziós kísérletek is zérus eredményt adtak: egyetlen emittált Ba-I vonalat sem tudtunk megfigyelni.

Lehetséges okok:

Az ELCAD plazmában megfigyeléseink szerint oxigén is jelen van, ezért feltehető, hogy BaO keletkezik. Viszont sem abszorpcióban, sem emisszióban egyetlen BaO sávot sem tudtunk észlelni.

A Ba-I 553,55 nm átmenet felső nívó energiája 0,016 eV eltéréssel egybeesik az  $\text{OH}^*(X^2\Pi, v=5)$  energiájával. Ezért az elektronütközéssel gerjesztett  $\text{Ba}^*_{555}$  atomok és az alapállapotú OH gyökök közötti REK ütközések mehetnek végbe, ezek a már említett okok miatt képesek a Ba-I 553,55 nm átmenet felső nívó teljes kiürítésére. Ez okozhatja az ELCAD-ban az emittált Ba-I 553,55 nm vonal zérus intenzitását. Ennek igazolásához, azonban, a Cr-I esethez hasonlóan, más Ba-I vonalakat is tudni kellene detektálni.

Korábbi eredményünk szerint (T.Cserfalvi, P.Mezei: Journ.Anal.At.Spectrom. **20**, 939-944 (2005)), a katódporlás során az oldatból Ba-OH komplexek léphetnek ki. Erre vonatkozóan azonban csak közvetett tömegspektrometriai adatok állnak rendelkezésre, optikai spektroszkópiai eredmények nem.

Így, a Ba-OH komplexeket optikai spektroszkópiai módon nem tudtuk beazonosítani.

## 2. Se-I ÁTMENETEK VIZSGÁLATA:

A  $\lambda=200-706$  nm hullámhossz tartományban, sem abszorpcióban, sem emisszióban, egyetlen Se-I vonalat sem tudtunk megfigyelni. Ennek egyik lehetséges oka az, hogy ezen Se-I átmenetek felső nívóinak energiája nagyobb, mint 7-8 eV. Eddigi eredményeink szerint, ezen nívók megfelelő gerjesztéséhez szükséges energiájú elektronokat az ELCAD plazma nem igen tartalmaz.

A 30 évesnél öregebb AAS3 (Carl Zeiss, Jena, DDR) készüléket sokszor kellett javítani, hogy a fenti alapméréseket el tudjuk végezni. Végül a készülék javíthatatlanná vált, így ezzel további kísérleteket nem tudtunk végezni.

## III. KATÓDPORLÁS VIZSGÁLATA AZ ELCAD PLAZMÁBAN:

Az ELCAD és homológ kisüléseire vonatkozó irodalom szerint a mai napig nem megértett tény, hogy az ELCAD egy önmaga által létrehozott, telített vízgőz atmoszférában működik, függetlenül attól, hogy a kisülést milyen gázatmoszférában indították el. Ezért, ennek kimutatására, az alábbi kísérleteket végeztük el.

1. Az Nd:YAG  $\lambda=533$  nm lézer kapilláris ELCAD plazmán való szóródását CCD kamerával tanulmányoztuk.  $10^4$ s expozíciós időt alkalmazva, láthatóvá váltak az oldatkatódból, a katódporlás során kilépő vízmolekula-klaszterek trajektóriái. Képkieértékelő program alapján, becslésünk szerint, minimálisan  $6 \cdot 10^8$  db vízmolekula-klaszter lép ki percenként az oldatból.

2. Kapilláris ELCAD cella esetén, a minimális oldatáramlási sebességből meghatároztuk a katódporlás mértékét (r). Az oldat áramoltatás sebességét csökkentve, azt a minimális áramoltatási sebességet mértük, amely legalább 10 s-ig elegendő a kisülés fenntartásához. A méréseket a kisülési áram függvényében is elvégeztük: I=90 mA r=69 ml/h; I=80 mA r=60 ml/h; I=72 mA r=52 ml/h; I=60 mA r=40 ml/h; I=40 mA r=20ml/h és I=20 mA r=0. Az r katódporlás mértéke az árammal lineárisan csökken, és küszöbe van a 20 mA áramnál, ahol r=0. I=80 mA áramnál tehát a porlás mértéke  $\approx 1000$  mg/min, azaz percenként  $3 \cdot 10^{22}$  db  $H_2O$  molekula lép ki az oldatból. Ez egy igen jelentős tömegáramlás. A korábban már megfigyelt, az oldatkatód felszínének belapulását ez a katódból történő nagy mennyiségű víz kiáramlása okozza. Mindez egyértelműen jelzi, hogy a kisülés begyűjtésakor alkalmazott gázatmoszférától függetlenül, az ELCAD valóban egy önmaga által keltett, telített  $H_2O$  gőzben működik.

3. Ultraibolya érzékenyséű CCD kamerával és a megfelelő interferenciaszűrőkkel ( $\lambda_0=337$  nm,  $\lambda_0=310$  nm,  $\Delta\lambda=10$  nm) vizsgáltuk az  $N_2$  337 nm és az OH 309nm sávok ELCAD plazmabeli intenzitáseloszlását. A kapott képek Ábel-inverzót használó feldolgozása szerint, a katód környékén a plazma főleg OH gyököket tartalmaz, míg az  $N_2$  molekulák csak a plazma külső héján találhatók. Ez egyezik az emittált  $N_2$ -337 nm sáv már megmért intenzitás eloszlásával, és összhangban van a 2.pont eredményével is.

#### **IV. AZ ELCAD PLAZMÁRA KÖZÖLT $T_G$ GÁZHŐMÉRSÉKLET ÉS $n_e$ ELEKTRONSŰRŰSÉG ÉRTÉKEK KRITIKAI ÁTTEKINTÉSE:**

Az ELCAD és homológ kisüléseiben, a  $T_G$  gázhőmérsékletet főleg az  $N_2$  és az OH emittált sávjainak intenzitásából, az  $n_e$  elektronsűrűséget is különböző módszerekkel határozták meg. A közölt adatok azonban jelentős szórást mutatnak, az  $n_e$  esetében ez ~2 nagyságrend, míg a  $T_G$  esetén ez ~1 nagyságrend. Ezeket az adatokat a következő 3 feltétel alapján értékeltük ki.

A III. pont eredményei közvetlenül, egyértelműen mutatják, hogy az ELCAD plazma egy önmaga által keltett, telített  $H_2O$  gőzben működik. Ezért, az első feltétel az, hogy a plazmabeli helyes  $T_G$  csak az OH emittált 306-309 nm sávok mért intenzitásaiból, az Izarra-módszerrel határozható meg. Ez ugyanis az egyetlen módszer, amit független, interferometrikus mérésekkel is igazoltak.

Az ELCAD egy atmoszférikus ködfény kisülés. Ezért az irodalom alapján várható, hogy a  $T_e$  elektronhőmérséklet igen jól megközelíti a  $T_G$ -t. A második feltétel tehát:  $T_e \approx T_G$ . Ez egy lokális termodinamikai egyensúlyt (LTE) jelent.

Az LTE egy következménye a harmadik feltétel. LTE esetén a  $T_G$  és az  $n_e$  meghatározható a Saha-egyenletből. Az igen alacsony ionizációs fokú ( $\alpha=10^{-6}$ - $10^{-4}$ ) ködfény kisülésekre, a Saha-egyenlet helyett, annak Engel-Brown közelítése használható. Tehát az  $n_e$  és a  $T_G$  meghatározható az Engel-Brown közelítésből. Ez a harmadik feltétel.

A mi adatainkat kivéve, az eddig közölt  $n_e$  és  $T_G$  adatok a fenti három feltétel egyikét sem elégítik ki, igen távol esnek a  $H_2O$  gőzre számolt Engel-Brown egyensúlyi értéktől. A  $T_G$  esetén az eltérés ~2500-9000 K, míg az  $n_e$  esetén ez ~2 nagyságrendet is eléri. Ennek okai:

A  $T_G$ -t az emittált  $N_2$  sávok intenzitásából határozták meg, ha pedig az emittált OH sávokéból, akkor az Izarra módszer helyett egy rosszat alkalmaztak.

A  $T_e$  meghatározására a Boltzmann-módszert használták olyan átmenetekre, amelyekre az nem alkalmazható.

Az  $n_e$  meghatározásánál nem vették figyelembe a felhasznált kísérleti eljárás alkalmazhatósági korlátait.

Az ELCAD plazma egyes vizsgálatait súlyos kísérleti hibákkal terhelték:

- Nem egyértelműek a kísérleti feltételek (pl: desztillált víz volt a katód)
- Plazmapróbás mérések térbeli felbontóképessége túl nagy volt az ELCAD plazma kis fizikai méretéhez képest, így a kapott eredményről nem tudni, hogy a plazma melyik részéhez tartozik)
- Az ELCAD plazma kis fizikai mérete miatt, a rossz optikai beállítás értelmezhetetlen eredményekhez vezet.

#### **IV. EGYÉB EREMÉNYEK:**

Mérésekkel igazoltuk, hogy a kapilláris ELCAD alkalmas a vörös borok és pezsgők réz és ólomtartalmának, gyors, közvetlen, fél-kvantatív meghatározására.

**V. MEGJEGYZÉS:** *Mivel a Ba, Se, esetében nem kaptunk eredményt, ezért nem költöttük el a teljes pályázati összeget. A maradvány 2 262 176 forint, ez a teljes összeg 31%-a.*

#### **KÖZLEMÉNYEK:**

1. Zs.Ajtony, N.Szoboszlai, E.K.Suskó, P.Mezei, K.György, L.Bencs: "Direct sample introduction of wines in graphite furnace atomic absorption spectrometry for the simultaneous determination of arsenic, cadmium, copper and lead content" *TALANTA* **76**, 627-634 (2008); if=3.374

2. 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 B* **65**, 218-224 (2010); if=3,549

3. Cserfalvi T., Mezei P., : "Elektrolitkatódos ködfénykísülés a szennyvizek néhány fémszennyezőjének mérésére" *MAGYAR KÉMIAI FOLYÓIRAT* **115**, (1) 34-39 (2009)

4. Pál Mezei, Tamás Cserfalvi: „A critical review of published data on the gas temperature and the electron density in the electrolyte cathode atmospheric glow discharges” *SENSORS* **12**, 6576-6586(2012); if=1,917  
doi:10.3390/s120506576; [www.mdpi.com/journal/sensors](http://www.mdpi.com/journal/sensors)

5. Mezei P, Cserfalvi T, Bencs L, György K,: „Elektrolitkatódos atmoszférikus kisülés (ELCAD) vizsgálata atomabszorpciós spektroszkópiával” *KVANTUMELEKTRONIKA 2008, VI.Szimpózium a hazai kvantumelektronikai kutatások eredményeiről, Budapest, okt.17. Szerk.:Ádám P, Kiss T, Varró S, (ISBN 978-963-06-5922-2) P-32. Budapest, okt.17. 2008*
6. T.Cserfalvi, P.Mezei: „The radial emissivity distribution of N<sub>2</sub>-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*
7. 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*
8. 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*
9. Mezei Pál: “Elektrolitkatódos atmoszférikus nyomású egyenáramú ködfény kisülés vizsgálata” értekezés az MTA Doktora fokozatért. Sikeres védés: 2012. máj.14. MTA Doktori Tanács döntése a cím odaítéléséről: 2012.június 22; anyakönyvi szám: 5087. (Az értekezés, tézisek, bírálók kérdései és az ezekre adott válaszok, a bíráló bizottság értékelése elérhető: [http://mta.hu/cikkek/?node\\_id=25955](http://mta.hu/cikkek/?node_id=25955), XI. Osztály.)

BEKÜLDÖTT KÉZIRAT:

K.György, L.Bencs, P.Mezei, T.Cserfalvi: “Novel application of the electrolyte cathode atmospheric glow discharge: atomic absorption spectrometry studies” Elküldve a *Spectrochimica Acta B*-hez. (if=2,876)