

## OTKA T-042493 SZERZŐDÉS KERETÉBEN 2003-2007-BEN ELVÉGZETT MUNKA:

A pályázat keretében a 2002-ban létrehozott, kapilláris elrendezésű, szubnanogramm érzékenységű ELCAD (*E*lectrolyte *C*athode *A*tmospheric glow *D*ischarge) főbb tulajdonságaival, és az ELCAD által emittált, az elektrolitban feloldott fémek atomi vonalainak elemfüggésével foglalkoztunk.

### I. HŐMÉRSEKLET ELOSZLÁSOK MÉRÉSE:

Az ELCAD-ban és hasonló kisülésekben vizsgálták a  $T_G$  gáz, valamint a  $T_{el}$  elektronhőmérsékleteket. A  $T_G$ -t az  $N_2$  sávok mért intenzitásaiból kapott  $T_{rot}$  rotációs hőmérséklettel jellemezték. A közölt eredmények erősen szóródnak ( $T_{rot} \approx 900\text{ K}-2700\text{ K}$ ) és jóval kisebbek, mint a mi korábbi eredményeink:  $T_G \approx 5000\text{ K}$  a kisülés pozitív oszlopában, és  $T_G \approx 7000\text{ K}$  az elektrolitkatód-katód sötéttér határfelületi rétegben. A  $T_{rot}$  eloszlása pedig inkább egy ívkisülésre és nem egy ködfénykisülésre jellemző, mivel a kisülés közepén mért  $T_{rot}$  nagyobb, mint az elektródák közelében kapott. A  $T_{el}$  elektronhőmérsékletet a  $H_\alpha=656,28\text{ nm}$  és a  $H_\beta=486,13\text{ nm}$  mért intenzitásarányaiból határozták meg:  $T_{el} \approx 4000\text{ K}$ . Ez a  $T_{el}$  pedig jóval nagyobb,  $T_{rot}$ , holott, az irodalom szerint, atmoszférikus nyomáson  $T_{rot} \approx T_{el}$  ( $T_G \approx T_{el}$ ) várható.

A fentiek miatt szükségesnek tartottuk, az ELCAD-beli hőmérséklet eloszlások pontos meghatározását.

A mérések során a kapilláris ELCAD-cellát egy függőlegesen mozgatható optikai állványra helyeztük el, amit 0,1 mm-enként állítottunk. A kisülés 1:1 arányú képét a VARIAN AA6 monokromátor 0,2 nm szélességű részére képeztük le. Így a fentiek szerint, a kisülés függőleges tengelye mentén 0,1 mm-enként meghatározhattuk a  $T_{rot}$  és a  $T_{el}$  eloszlását.

#### *1. Gázhőmérséklet ( $T_G$ ) eloszlása:*

A  $T_G$ -t az OH gyök 306-309 nm rotációs sávfejeinek emittált intenzitásaiból határoztuk meg, mert:

- Az ELCAD telített vízgőzben működik.
- Az OH ( $A^2\Sigma^+, v=0$ )  $\rightarrow$  OH ( $X^2\Pi, v=0$ ) sáv rotációs hőmérséklete ( $T_{rot}$ ) az irodalom szerint igen jól megközelíti a  $T_G$ -t.
- Izarra eredményei szerint a  $T_{rot}$  meghatározható a nem feloldott OH sávfejek mért intenzitásarányaiból: ( $G_0=306.5\text{ nm}/G_{ref}=308.9\text{ nm}$ ) ill. ( $G_1=306.8\text{ nm}/G_{ref}=308.9\text{ nm}$ )-ból. Izarra megadta a  $T_{rot}$  értékeit 100 K lépésekben, a mérőkészülékek különböző átviteli függvényei szerint.

Az anód környékén  $T_{rot} \approx 5700-6000\text{ K}$ , a kisülés közepén, a pozitív oszlopban  $T_{rot} \approx 4000\text{ K}$ , a katód közelében pedig  $T_{rot} \approx 7500-8000\text{ K}$ . Ez a  $T_{rot}$  eloszlás már megfelel egy ködfénykisülésnek. (A részletes eloszlásgörbét a megfelelő közlemény tartalmazza).

#### *2. Elektronhőmérséklet ( $T_{el}$ ) eloszlása:*

Atmoszférikus nyomáson az elektronok energiaeloszlása Maxwell-szerűnek tekinthető. Ezért a  $T_{el}$ -t a Cu-I 510,5 nm és a Cu-I 515,3 nm atomi vonalak mért intenzitásarányaiból határoztuk meg, feltéve hogy ezen átmenetek felső nivói Boltzmann-eloszlás szerint töltődnek be.

Az anódnál  $T_{el} \approx 6000\text{ K}$ , a pozitív oszlopban  $T_{el} \approx 5500\text{ K}$  értéket kaptunk. A katód sötéttérben egy  $T_{el} \approx 7500\text{ K}$  értékű maximum jelentkezett, majd a katód felé  $T_{el}$  csökkent, a legkisebb érték, amit még mérhettünk  $T_{el} \approx 6500\text{ K}$  volt. Ez a katód sötéttérbeli maximum egyezik az irodalommal.

A  $T_{rot}$  és a  $T_{el}$  eloszlása igen hasonló, a kisülés közepén alacsonyabbak a hőmérsékletek, mint az elektródák közelében. Továbbá,  $T_{rot}/T_{el} \approx 1$  az anód és a katód közelében, míg a kisülés egyéb helyein ez az arány kb 0,6-0,8. Ez pedig azt jelenti, hogy a kapilláris ELCAD esetében, összhangban az irodalommal a  $T_{rot}$  és a  $T_{el}$  igen jól megközelíti egymást, azaz  $T_{rot} \approx T_{el}$ . Továbbá, ezek a  $T_{rot}$  és a  $T_{el}$  értékek egyeznek a korábbi eredményeinkkel is.

### 3. Emittált atomi fémvonalak és háttérvonalak és sávok intenzitás eloszlásai:

- Az  $N_2$  337 nm sáv intenzitása az anód közelében mutatott egy csúcsot, a kisülés más helyein az intenzitása igen kicsi. Ez jelzi, hogy az  $N_2$  csak az anód közelében, ahol a kisülés keresztmetszete a legkisebb, tud bejutni a plazmába. Tehát az  $N_2$  nem az ELCAD plazma belső alkotórésze, így az  $N_2$  sávokból meghatározott gázhőmérséklet nem a valódi plazmabeli gázhőmérséklet. Az így kapott  $T_G$  értékek ezért térnek el jelentősen a mi korábbi eredményeinktől, és emiatt  $T_{el} \gg T_{rot}$ .
- Az elektrolitban feloldott fémek plazma által kibocsátott szinképvonalai (Zn-I 213,8 nm; Cd-I 228,8 nm; Ni-I 341,5 nm; Pb-I 405,8 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) a negatív fényben mutattak intenzitásmaximumot. A katódtól távolodva az intenzitások nagy mértékben csökkentek. A katódporlás révén pozitív fémionok lépnek ki az elektrolitkatódból, amelyek a katód sötéttérben rekombinálnak, az így keletkezett semleges fématomok a negatív fénybe diffundálnak, ahol elektronütközéssel gerjesztődnek. Atmoszférikus nyomáson ez a diffúziós út igen kicsi, ezért az erre jutó diffúziós veszteség is kicsi. Azaz a negatív fényben a legnagyobb a semleges fématomok sűrűsége. A hőmérsékleti eloszlások szerint itt igen magas a  $T_{el}$ , így az előzőek alapján, az atomi fémvonalak gerjesztési mértéke és az intenzitása a negatív fényben a legnagyobb.
- Kivétel a Ca-I 422,7 nm vonal, amelynél egy széles, a pozitív oszlopra is kiterjedő intenzitás maximumot figyeltünk meg.
- A  $H_{\beta}$ =486,13 nm vonal intenzitás maximuma a katód közelében jelentkezett, ez összhangban van a korábban már ismertetett, elektrolit-plazma határfelületen lezajló töltésátlépési folyamatokkal.
- Az O-II 441,5 nm vonal az anódhoz közeli tartományban mutatott egy jelentős intenzitás-csúcsot, az anódtól távolodva, az intenzitása jelentősen csökkent.

Mivel az atomi fémvonalak intenzitása a negatív fényben a legnagyobb, ahol viszont a háttér intenzitások a legkisebbek, a legjobb jel/zaj viszonyt akkor kapjuk, ha a negatív fényt képezzük le a monokromátor belépő részére.

#### Közlemények:

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)

## II. A KAPILLÁRIS ELCAD ABNORMÁLIS KISÜLÉSI JELLEGÉNEK VIZSGÁLATAI:

A kapilláris ELCAD esetében az elektrolit felülete a kapilláris végén kb. 1-1,5 mm átmérőjű, amit a kisülés teljesen beborít. Ez az abnormális kisülés. A korábbi ELCAD elrendezéseknél a kisülés által lefedett katódfelület jóval (nagyságrenddel) kisebb volt, mint a teljes elektrolitkatód felülete, ezért azok a normális kisülések típusához tartoztak. A kapilláris ELCAD abnormális kisülési jellegének jobb megértése érdekében vizsgáltuk a katódos áramsűrűséget ( $j_c$ ), a katódesést ( $U_{cf}$ ), a katód sötéttér hosszát ( $d$ ). A mért értékek és a korábbi eredmények segítségével megbecsültük a  $T_G$ -t a katódfelület-katód sötéttér határterületben.

### 1. Katódesés vizsgálata:

Az  $I=65-90 \text{ mA}$  kisülési áram tartományban az áram növelésekor az  $U_{cf}$  a kisülési árammal nőtt: 900 V-ról 950 V-ra.

## 2. Katódos áramsűrűség ( $j_c$ ) vizsgálata:

A katódolt átmérőjét egy CCD kamera, és a FITSVIEW képkiértékelő program segítségével határoztuk meg, kalibrációra az ismert vastagságú W-anódot használtuk.

Az  $I=66-95 \text{ mA}$  áramtartományban a katódolt átmérője konstans (1,65 mm) volt, azaz az  $I$  növelésekor a  $j_c$  lineárisan nőtt:  $I=65 \text{ mA}$  esetén  $j_c=3,2 \text{ A/cm}^2$ ;  $I=80 \text{ mA}$  mellett  $j_c=3,75 \text{ A/cm}^2$ ;  $I=90 \text{ mA}$  esetén pedig  $j_c=4,2 \text{ A/cm}^2$ .

Az 1. és 2. vizsgálatok egyértelműen mutatják, hogy a kapilláris ELCAD az egy abnormális kisülés, amelyben a kisülési áram növelésekor nő a katódos áramsűrűség és a katódesés.

## 3. A katód sötéttér hosszának ( $d$ ) vizsgálata:

MÉRÉS:

A  $d$  vizsgálatához a fent leírt elrendezést. A definíció szerint a  $d$  az a katódolt és a negatív fény közötti távolság. Ezért, ha függőlegesen mérjük az intenzitás eloszlását, két csúcsot kapunk. Az első a katódfolthoz, a második pedig a negatív fényhez tartozik. A két intenzitás-csúcs közötti minimum (völgy) félértékisélessége megfelel a sötéttér hosszának. Azonban itt figyelembe kellett venni azt, hogy a kisülés megváltoztatja az elektrolitkatód felületét. Ugyanis a kisülés működése során a katód felület belapul középen, a szélein pedig kissé megemelkedik. Egy hemi-toroidális felület alakul ki, ami a katódporlásbeli nagy mértékű részecsketranszporttal értelmezhető.

Mivel hemi-toroidális alakú az elektrolitkatód felülete, ezért, a vízszintesen irányú mérésből kapott  $d$  a valódinál kisebb lesz. Vagyis  $d$  értéke függ a megfigyelés vízszintessel bezárt  $\Theta$  szögtől. Várható, hogy a  $\Theta$  növelésével a  $d$  nő, majd egy maximum elérése után csökken. A  $d(\Theta)$  függvény maximuma adja a valódihoz legközelebbi  $d$  értéket.

Ezért a leképező optikát és a CCD kamerát egy goniométerhez rögzítettük, és ezt egy függőleges pozicionálóra helyeztük el. Így lehetővé vált, a  $d$  mérése a  $\Theta$  függvényében. A  $\Theta$  szöveget a  $0-10^0$  szögtartományban  $0,5^0$ -os lépésekben tudtuk változtatni.

A  $\Theta=0-4^0$  tartományban a  $d$  a  $\Theta$ -val nőtt. A  $\Theta=4-7^0$  tartományban egy maximum jelentkezett, a  $\Theta=7-8^0$ -nál nagyobb szögeknél a  $d$  csökkent, ha a  $\Theta$  nőtt. Ez utóbbit a reflexiós effektusokkal értelmezhetjük.

$j_c=3,75 \text{ A/cm}^2$  esetén a katód sötéttér hossza, azaz a  $d(\Theta)$  függvény maximuma:  $d \approx 7 \times 10^{-5} \text{ m}$ .

Tehát a kísérleti eredmények szerint az abnormális ELCAD-ban a katód sötéttér hossza:

$$d \approx 7 \times 10^{-5} \text{ m}.$$

Korábban, a normál ELCAD esetében,  $j_c=0,5 \text{ A/cm}^2$  mellett  $d=10^{-4} \text{ m}$ . Azaz a  $j_c$  növelésekor a  $d$  csökken, ami egyezik az irodalommal.

SZÁMOLÁS(Becslés):

A fenti kísérleti eredményeket számítással is ellenőriztük. Ehhez, az ELCAD-ra érvényes hasonlósági törvényt (amely a  $j_c$  nyomásfüggését írja le) használtuk:

$$j_c \approx e \cdot (1 + \gamma) \cdot \mu^+ \cdot \mu_e \cdot \frac{U_{cf}^2}{4\pi \cdot d^3} \cdot \frac{\alpha}{r} \quad (1)$$

Ahol  $e$  az elemi töltés,  $\gamma$  a katódból történő szekunder elektronemisszió együtthatója (mértéke),  $\mu^+$  a pozitív ionok,  $\mu_e$  az elektronok mozgékonyasága,  $\alpha$  az ionizációs együttható,  $r$  a disszociációs rekombináció együtthatója.

Felírva a (1) –et a normál ELCAD-ra és jelölve azt az (1) alsó index-szel, majd felírva ugyanezt a kapilláris (abnormális) ELCAD-ra, jelölve azt a (2) alsó index-szel, majd a két

egyenletet egymással elosztva és tekintettel az együtthatók hőmérsékletfüggésére, kapjuk, hogy:

$$d_2 \approx d_1 \cdot \sqrt{\frac{j_{c1}}{j_{c2}}} \cdot \left(\frac{U_{cf2}}{U_{cf1}}\right) \cdot \left(\frac{T_{G1}}{T_{G2}}\right)^{1/4} \quad (2)$$

Ebben a kifejezésben minden adatot a méréseinkből ismerünk:

Korábbi eredményeink szerint a normál ELCAD-ra  $j_{c1}=0,5 \text{ Acm}^{-2}$ ,  $U_{cf1}=515 \text{ V}$ ,  $d_1=10^{-4} \text{ m}$ ,  $T_{G1}\approx 7000 \text{ K}$ , a jelenlegi kísérletek szerint az abnormális ELCAD-ban pedig:  $j_{c2}=3,7 \text{ Acm}^{-2}$ ,  $U_{cf2}=925 \text{ V}$ , a katód környékén pedig a hőmérsékletmérések szerint  $T_{G2}\approx 8500 \text{ K}$ . (Ezt a hőmérsékletet a negatív fény határán mértük, az OH rotációs sávok segítségével, ahol ezen sávok intenzitása még detektálható volt. Természetesen a katódfelület-sötéttér határfelületi rétegben a gázhőmérséklet ennél magasabb, mint azt a következő részben meg is mutatjuk).

A fenti adatokkal kapjuk, hogy az abnormális ELCAD esetében a katód sötéttér hossza:

$$d_2 \approx 6 \cdot 10^{-5} \text{ m} \quad (3)$$

Ez a becsült érték igen jól egyezik a mért  $7 \times 10^{-5} \text{ m}$  értékkel. Ez az egyezés azonban azt is mutatja, hogy az ELCAD-ra korábban levezetett hasonlósági törvényünk, amelyet a (2) egyenlet ír le, teljesen helytálló.

#### 4. $T_G$ becslése a határfelületi rétegben:

Az ELCAD esetében, a  $\text{H}_2\text{O}^+$  molekulaionok a katód sötéttérbeli pozitív ionok. Ezek az ionok szimmetrikus töltéscserélő ütközések sorozatán keresztül érik el a katódot. Korábban, a mérésekből kapott  $U_{cf1}=515 \text{ V}$ ,  $d_1=10^{-4} \text{ m}$ ,  $E_{kin}=90 \text{ eV}$  értékek segítségével meg tudtuk határozni a katódba való becsapódás előtti, utolsó szabad úthosszat ( $l_1$ ). Ez a katód és az utolsó szimmetrikus töltéscserélő ütközés közötti távolság, értéke pedig:  $l_1=9 \times 10^{-6} \text{ m}$ . Így, mivel a szimmetrikus töltéscserélő ütközések hatáskeresztmetszete általában  $\sigma \approx 10^{-15} \text{ cm}^2$ , a katódfelület-sötéttér határrétegbeli gázhőmérsékletet tudtuk meghatározni és  $T_G \approx 7000 \text{ K}$  adódott.

Az abnormális ELCAD estében azonban nem ismerjük a katódba csapódó ionok energiáját. Ezért közelítéseket alkalmazunk. A kapilláris (abnormális) ELCAD-ban a normális ELCAD-hoz képest jóval nagyobb  $j_c$  egy kisebb térfogatban lép fel. Emiatt a határrétegben a  $T_G$  növekedése várható. Ez csökkenti az  $N$ -t, viszont növeli a szimmetrikus töltéscserélő ütközés szabad úthosszát. Egyidejűleg, miként az előző eredményeink jelzik, a sötéttér hossza csökken. Ezek alapján, első közelítésben, az abnormális ELCAD-beli utolsó szabad úthosszat a következő arány segítségével becsülhetjük meg:

$$l_2 \approx \frac{d_1 \cdot l_1}{d_2} \approx 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ m} \quad (11)$$

Behelyettesítve ezt (10)-be megkapjuk az abnormális ELCAD esetében a katódfelület-sötéttér határrétegbeli gázhőmérsékletet:

$$T_G \approx 9600 \text{ K} \quad (12)$$

Ez az érték, magasabb, mint az OH rotációs sávok emittált intenzitásaiból kapott. Ennek oka, hogy az irodalom szerint, a  $T_G$  maximuma közelebb van a katódhoz, mint az OH rotációs sávok detektálási küszöbe.

#### Összefoglalás:

*Az abnormális ELCAD- ban jóval nagyobb a katódos áramsűrűség, mint a normális esetben. Ennek a következményei:*

- *Katódosés növekedése*
- *Katód sötéttér hosszának csökkenése*
- *Gáz és elektronhőmérsékletek emelkedése*

- *Az előző okok pedig a gerjesztések mértékének, ezen keresztül az intenzitások jelentős növekedése.*

Közlemények:

P. Mezei, T. Cserfalvi: „The investigation of an abnormal electrolyte cathode atmospheric glow discharge (ELCAD)

*J.Phys.D.:Appl.Phys.* **39**, 1-6 (2006)

### **III. TÖLTÉSSŰRŰSÉGEK MEGHATÁROZÁSA AZ ELCAD PLAZMÁKBAN:**

Az ELCAD –ban és a hozzá hasonló kísérletekben csak a kisülés centrumában ( ez a pozitív oszlop ) határozták meg az elektronok sűrűségét.(mikrohullámú abszorpcióval, vagy az áramsűrűségből). A kisülésbeli pozitív ionok sűrűségét és az elektronsűrűséget a katódnál és a sötéttér végén nem vizsgálták. Nem adták meg az elektronok sötéttérbeli felsokszorozódásának mértékét sem.

A normális és abnormális ELCAD kisülésbeli töltéssűrűségeket a korábbi mérési eredmények: a katódba becsapódó pozitív ionok ( $H_2O^+$ ) energiája  $E_{ion}$  ; a katódos  $U_{cf}$  ; a katódos áramsűrűség  $j_c$ ; a katód sötéttér hossza  $d$  ; a szekunder elektron emisszió együttható  $\gamma$  adataiból becsültük meg, lineáris elektromos teret feltételezve a sötéttérben. Továbbá határfeltételként felhasználtuk, hogy a sötéttér negatív fény felőli végén az elektronsűrűség  $n_e$  közel azonos a pozitív ionok  $n_{sp}^+$  sűrűségével, azaz:

$$n_e \approx M \cdot n_{e,c} \approx n_{sp}^+ \quad (13)$$

Normális ELCAD:

Itt a mért adatok:  $U_{cf}=515$  V,  $E_c=1,03 \times 10^7$  Vm<sup>-1</sup>,  $j_c=0,5$  Acm<sup>-2</sup>,  $E_{ion}=90$  eV,  $d=10^{-4}$  m,  $\gamma=0,07$ . Ezek alapján a katódot bombázó ion sűrűsége:

$$n^+ \approx 1,1 \times 10^{12} \text{ cm}^3 \quad (20)$$

A katód előtti pozitív tértöltés sűrűsége:

$$n_{sp}^+ \approx 5,7 \times 10^{12} \text{ cm}^3 \quad (21)$$

Az  $n^+ / n_{sp}^+ \approx 0,19$ , azaz a tértöltést alkotó pozitív ionoknak csak az egyötöde csapódik be a katódba.

Az elektron többszöröződés mértéke:

$$M=15,3 \quad (22)$$

A katódból kilépő elektronok energiáját nem ismerjük, ezért ezt a  $10^{-6}$ -5 eV tartományban szabad paraméternek tekintettük. A (19) egyenlet, ebben az esetben, egy határfeltételt jelent, amely csak akkor teljesül, ha  $E_{el} \approx 10^{-4}$  eV. Ekkor a katódot elhagyó (a katódnál lévő) elektronok sűrűsége:

$$n_{e,c} \approx 3,7 \times 10^{11} \text{ cm}^3 \quad (23)$$

A sötéttér végén, a felsokszorozott elektronok sűrűsége:

$$n_e \approx 5,7 \times 10^{12} \text{ cm}^3 \quad (24)$$

Abnormális (kapilláris)ELCAD:

A mért értékek:  $U_{cf}=925$  V,  $d=7 \times 10^{-5}$  m,  $E_c=2U_{cf}/d=2,6 \times 10^7$  Vm<sup>-1</sup>,  $j_c=3,75$  Acm<sup>-2</sup>. Az előző fejezet (11) formulája alapján,  $l=1,3 \times 10^{-5}$  m, így a becsapódó ionok kinetikus energiája:

$$E_{ion} = e \cdot E_c \cdot \int_l^0 \left(1 - \frac{x}{d}\right) dx = 310 \text{ eV} \quad (25)$$

Az abnormális ELCAD-nál, miként az várható volt, a nagyobb  $E_c$  miatt, a katódba csapódó pozitív vízmolekula ionok kinetikus energiája jelentősen nagyobb, mint a normális esetbeli 90 eV.

A katódot bombázó ion sűrűsége:

$$n^+ \approx 4,3 \times 10^{12} \text{ cm}^3 \quad (26)$$

A katód előtt lévő pozitív ionokból álló tértöltés sűrűsége:

$$n_{sp}^+ \approx 2,1 \times 10^{13} \text{ cm}^3 \quad (27)$$

Az  $n^+/n_{sp}^+ \approx 0,21$ , azaz az abnormális kisülésben is a tértöltést alkotó pozitív ionoknak csak az egyötöde csapódik be a katódba.

Az ELCAD esetében a szekunderelektronok emisszióját egy az oldatbeli protonok által asszisztált, ún. módosított Hart-Anbar ciklus határozza meg, amely hatásfoka erősen függ az oldatba csapódó ionok kinetikus energiájától. Ezért, a  $\gamma$  szekunderelektron emissziós együtthatót a becsapódó pozitív ionok kinetikus energiáinak arányából becsülhetjük meg:

$$\gamma_{an} \approx (310 \text{ eV}/90 \text{ eV}) \times 0,07 \approx 0,24 \quad (28)$$

Így az elektron többszöröződés mértéke:

$$M \approx 5,17 \quad (29)$$

Itt a (19) határfeltétel akkor teljesül, ha a katódból kilépő elektronok energiája  $E_{el} \approx 6 \times 10^{-4} \text{ eV}$ . Ekkor az elektronok sűrűsége a katódnál :

$$n_{e,c} \approx 3,9 \times 10^{12} \text{ cm}^3 \quad (30)$$

A katód sötéttér végén, a többszöröződés utáni elektronsűrűség:

$$n_e \approx 2 \times 10^{13} \text{ cm}^3 \quad (31)$$

**Összegzés:**

- A (30) és (31) elektronsűrűségek jelentősen nagyobbak, mint a normális ELCAD –nál kapott (23), (24) értékek.
- A pozitív ionok (26) és (27) sűrűsége is nagyobb, mint a normális esethez tartozó (20) és (21).
- Abnormális esetbeli  $E_{ion} = 310 \text{ eV} \gg E_{ion} = 90 \text{ eV}$  a normális esetben
- $\gamma_{an} \approx 0,24 \gg \gamma_{norm} = 0,07$
- $M_{an} \approx 5,17 < M_{norm} = 15,3$

Ezek az eredmények arra utalnak, hogy az abnormális ELCAD-beli jelentősen nagyobb töltéssűrűségeket elsősorban a jóval nagyobb mértékű szekunderelektron emisszió okozza és nem a kisebb hosszúságú katód sötéttérben végbemenő nagyobb ionizáció.

**Közlemények:**

P. Mezei, T.Cserfalvi: „Charge densities in the electrolyte cathode atmospheric glow discharges (ELCAD)” *Eur.Phys.J.Appl.Phys.* **40**, 89-94 (2007)

#### **IV. AZ ELCAD ÁLTAL KIBOCSÁTOTT INTENZITÁSOK ELEMFGGÉSE:**

Korábbi eredményeink arra utaltak, hogy az emittált intenzitás elemfggése a katódporlasztással vagy egyéb, a katód sötéttérben történő folyamattal értelmezhető. Ennek tisztázására végeztünk kísérleteket.

Egy ICP-AES (induktív csatolt plazma-atom emissziós spektrométer) segítségével: az ELCAD-ban alkalmazott elektrolitot, amely feloldva tartalmazta a nehézfémeket, egy pneumatikus porlasztón keresztül jutattuk be az ICP-be és mértük az emittált intenzitásokat ( $I_{pneum}$ ). A másik esetben magát az ELCAD-ot használtuk, mint porlasztót, azaz mintegy az ELCAD plazmát “közvetlenül vezettük be” az ICP-be és ismét mértük az intenzitásokat ( $I_{ELCAD}$ ). Az ( $I_{ELCAD}/I_{pneum}$ ) arányok csak akkor mutattak egy értelmes, kiértékelhető adatsorozatot, ha ezeket az egyes fémion-OH kötések stabilitásának, kötéseirősségének függvényében ábrázoltuk. Eszerint, a katódporlasztás során,  $M^+-OH^-$  komplexek lépnek ki az elektrolitból. E komplexek kötése annál erősebb, minél inkább kovalens jellegű a kötés. Ez pedig az egyes fémek és az OH gyök elektronegativitásának különbségétől függ. Ha ez a kötés gyenge (ionos jellegű), közvetlenül a katódfelületnél lévő, igen nagy elektromos tér ezt a kötést szétszakítja, a keletkezett pozitív fémiont ez a nagy tér visszalöki a katódba. Emiatt a

plazmabeli fématomok sűrűsége és így az emittált atomi fémvonalak intenzitása is kicsi. Ha ez a kötés erős, akkor az adott komplex bomlás nélkül áthalad a katódhoz közeli, nagy térerősségű részén, és a sötéttér magasabb hőmérsékletű tartományában esik szét, ahol a tér jóval kisebb. Így elegendő fémrészecske kerül a kisülési plazmába, ami viszonylag nagy emittált fémintenzitáshoz vezet. Ez a modell jól egyezik a mérési eredményekkel, de ismét van kivétel, ezek közül a legfontosabb a króm. Ezen modell szerint, az ELCAD által emittált atomi krómvonal intenzitásának viszonylag nagyoknak kellene lennie, amit nem tapasztaltunk eddig. Holott, az ICPS kísérletek egyértelműen nagy mennyiségű króm jelenlétét jelzik a kisülési plazmában. *Az ELCAD plazma jelentős mennyiségű krómot tartalmaz, ennek ellenére az emittált atomi krómvonal intenzitása kicsi. Ez nem magyarázható a katódporlasztás révén keletkező  $M^+-OH$  komplexek kötéseerősségével.*

#### Közlemények:

T.Cserfalvi, P.Mezei : "Investigations on the element dependency of sputtering process in the electrolyte cathode atmospheric discharge"

*Journ.Anal.At. Spectr.* **20**, 939-944 (2005)

### **V. MÓDOSÍTOTT KAPILLÁRIS ELCAD VIZSGÁLATA:**

A modern analitika igénye, hogy minél kisebb mintatérfogatban végezzék el az elemzést, ezért foglalkozunk az ELCAD ennek megfelelő vizsgálatával is. Így lehetővé válna az ELCAD biológiai alkalmazása is.

A kapilláris elrendezésű, nehézfémekre szubnanogram érzékenységgű ELCAD esetében az optimális mintaáramlás 3,5 mL/perc. Ez azonban a kapilláris analitikai rendszerekben (ionkromatográfia, stb) alkalmazottnál képest túl nagy. A kapilláris ELCAD egy másik hátránya, hogy a beinjektált mintaoldatnak az alapelektrolittal egyező savazásúnak (pH=1,55) kell lennie, különben jelentős kisülési instabilitások léphetnek fel (a kisülés ki is aludhat), és emiatt az intenzitásérzékenység nagy mértékben romolhat.

Mindezek kiküszöbölésére, egy koncentrikus, kettős kapillárisú elrendezést dolgoztunk ki: az 1 mm belső átmérőjű üvegapillárisban áramlik az alapoldat, és az ebbe koncentrikusan elhelyezett, ~ 200 µm belső átmérőjű kvarckapillárisba injektáltuk a mintaoldatot. Ennek a rendszernek az előnye, hogy elválasztja az alapoldat áramlását a mintaoldatétól, és így a kisülés függetlenné válik a mintaoldat savazásától. Az alapelektrolit 120 mL/h áramlási sebessége esetében, az elemzési térfogat 2 µL; a mintaáramlás sebessége pedig 0,1-0,6 mL/perc, ez utóbbi pedig már elfogadható a vízzel elegyedő (alkohol) összetételek esetében is. A kísérletekben, a 0,2-1 µL térfogatú mintaoldatot, egy a nehézfémeket 500 ng/µL koncentrációban tartalmazó törzsoldatból injektáltuk be.

Előzetes eredményeink szerint az egyes elemekre a következő detektálási határokat kaptuk: Cd 10 ng, Zn 30 ng, Cu és Pb 50 ng. A rendszer válaszideje kisebb, mint 1 sec.

#### Közlemények:

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)

### **VI. ELCAD KUTATÁSOK KRITIKAI ÖSSZEFOGLALÁSA:**

Felkérésre megírtuk az eddigi ELCAD kutatások elemző összefoglalását, az 1993-2006 években megjelent közlemények alapján:

P.Mezei, T.Cserfalvi: "Electrolyte Cathode Atmospheric Glow Discharges for Direct Solution Analysis" *Appl. Spectroscopy Reviews*, **42**, 573-604 (2007)