

# Elektrolitkatódos ködfénykisülés a szennyvizek néhány fémszennyezőjének mérésére

CSERFALVI Tamás<sup>a\*</sup> és MEZEI Pál<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Aqua-Concorde R&D Kft, Meisel Tibor Kutató Laboratórium, Bosnyák utca 11., 1145 Budapest, Magyarország

<sup>b</sup>MTA Szilárdtestfizikai és Optikai Kutató Intézet, Konkoly-Thege M. út 29-33, 1121 Budapest, Magyarország

## 1. Bevezetés

Az egyik olyan környeztkárosítás, amire mindmáig nem fordítanak elegendő figyelmet, a nehézfémeket (Zn, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb) tartalmazó ipari szennyvizek szándékos vagy véletlen beengedése a közcsatornákba. Galvánüzemek, bőrgyárak, festéküzemek, gyógyszergyárak, fémipari gyárak a toxikus tartalmú vizek illegális (pl. éjszakai vagy hétvégi) elengedésével sokszor gyanúsíthatóak, ám az esetek a szokásos, rendkívül ritka mintavételezéssel nem deríthetőek fel és ezért nem büntethetők. A csatornahálózat révén ez a szennyezés a szennyvízkezelő telepekre illetve a természetes vizekbe jut. A szennyvíztelepeken ez a szennyezés lehetetlenné teszi a biológiai tisztítást, a folyó vagy állóvizekbe kerülve pedig az egész élővilágot veszélyeztetik. Egy ilyen környezetszennyezést csak úgy lehet csökkenteni, majd pedig megszüntetni, ha a csatornában, főleg a lehetséges szennyező forrásoknál és a szennyvíztelepeken a bejövő szennyvíz nehézfém koncentrációját állandóan (monitor üzemmódban) méri.

A fenti feladatra az ismert fémtartalom elemző spektroszkópiai eljárások, mint az atomabszorpciós spektrometria (AAS) vagy az induktív csatolású plazma atomemissziós spektrometriája (ICP-AES) nem használhatóak. Ezek ugyanis laboratóriumi nagyberendezések, amelyek már méretük miatt sem telepíthetők ki az előbb említett helyszínekre. A zsíros emulziókat, lebegő anyagokat tartalmazó szennyvizeket csak komoly mintaelőkészítés, feltárás után lehet ezekbe a mérőberendezésekbe bejuttatni. Ez pedig olyan laboratóriumi munka, ami a helyszínen nem végezhető el. Végül, de nem utolsó sorban, ezek monitor célokra igen drága berendezések.

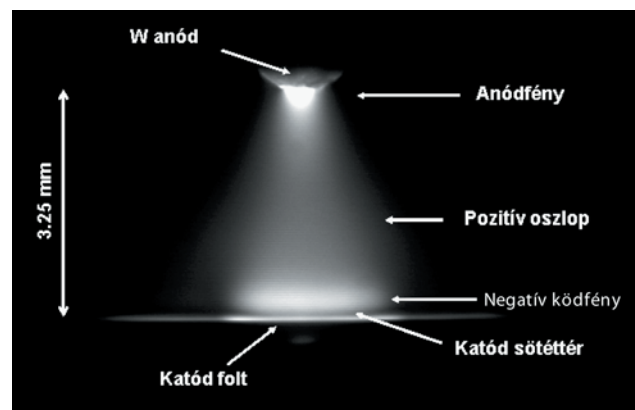
A felületi érzékelésen alapuló módszerek (szenzorok) a szennyvizekben folyamatos mérésekre (monitor célokra) nem alkalmasak, mivel ezek ebben a közegben már egy mérés után tönkremennek. Ez érvényes a különböző elektrokémiai módszerekre is.

A fentiek szerint, a szennyvizekben működő nehézfém-monitor elkészítése csak egy teljesen új mérési módszer alapján lehetséges. Ez az új megoldás pedig az általunk felfedezett, elektrolitkatódos, atmoszférikus nyomású ködfénykisülés (spektrometria) (*Electrolyte Cathode Atmospheric glow Discharge=ELCAD*). Az ELCAD-ban, egy mérőcellán kis térfogatárammal folyamatosan átfolyatott vízminta szabad felszíne a katód, a felette 3-4 mm távolságban, az atmoszférikus nyomású levegőben elhelyezett 1 mm átmérőjű wolfram rúd az anód. E két elektróda között egy egyenáramú ködfénykisülést hozunk

létre (kisülési áram 50-80 mA, égési feszültség 700-850 V). Ha az oldat hidrogénion koncentrációja elég nagy (pH<2,5), akkor a kisülés emittált spektrumában megjelennek a vízben oldott fémek atomvonalai, amelyek intenzitása az oldatbeli fémkoncentrációval arányos.<sup>1,2,3</sup> A vizek nehézfém tartalma (Zn, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb) így közvetlenül mérhető. Az ELCAD működését nem zavarják a szennyvízekbeli zsíros emulziók, kisebb lebegő anyagok (a nagyobbak pedig egy fémháló segítségével kiszűrhetők). Továbbá az ELCAD nem igényel semmilyen mintaelőkészítést, felügyelet nélkül működtethető, mérete nem nagy, tehát a helyszínre kitelepíthető. Azaz az ELCAD szennyvíz nehézfém monitor célra alkalmas eljárás.

## 2. Az ELCAD főbb jellemzői

Az ELCAD egy atmoszférikus nyomású ködfénykisülés. Ezért, a következő, szabad szemmel is látható főbb részei vannak: az elektrolitkatód felületén megjelenő fényes folt a katód folt, ez a katód kisülés által beborított része. Felette helyezkedik el a katód sötéttér, ezt követi a negatív ködfény, majd a pozitív oszlop. Legfelül, a W-anódon látható az anódfény (1. ábra).



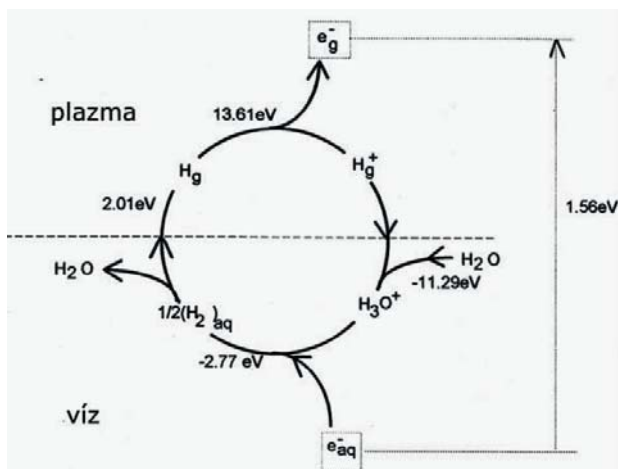
1. Ábra. Az ELCAD kisülés CCD kamerával készített képe ( $i=80$  mA,  $U=850$  V).

## 21. Elektrolitkatód, öfenntartási folyamatok

A klasszikus fémkatód esetében, a katódba a kisülésből becsapódó pozitív ionok hatására a fémből elektronok, az ún. szekunder elektronok lépnek ki. Ezek a katód sötéttérben lévő elektromos tér hatására gyorsulnak, kellő energiát elérve, ütközéses ionizációk sorozatát indítják el. Ez a lavinaszerű folyamat hozza létre a kisülés fenntartásához szükséges töltésmennyiséget.

\* e-mail: cserfalvi@yahoo.com

A vízben azonban nincsenek szabad elektronok, az elektronkilépés egy kémiai alagút effektussal, a Hart-Anbar ciklussal történik<sup>4</sup> amelyben a hidratált elektron játszik központi szerepet (2. ábra).

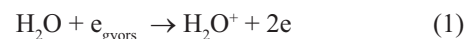


2. Ábra. A Hart-Anbar körfolyamat,  $e_{aq}^-$ : hidratált elektron,  $e_g^-$ : szabad elektron a gázfázisban.<sup>4</sup>

A kisülésből (plazmából) a vízbe csapódó pozitív ionok a felületi rétegben  $H_2O$  molekulákkal ütköznek és így egy ionizációs reakció sorozatot indítanak el. Ennek közbülső terméként hidratált proton  $H_3O^+$  és hidratált elektron  $e_{aq}^-$  keletkezik. Ezek között egy igen gyors reakció megy végbe, ami semleges H atomokat hoz létre. A hidrogén igen illékony, ezért könnyen a folyadék felületére jut, ahol egy kis hányada azonnal ionizálódik, azaz  $e_g^-$  és  $H^+$  keletkezik. A  $H^+$  iont a tér visszalöki a vízbe, az elektron pedig a plazmabeli ionizációs és gerjesztési folyamatokban vesz részt a továbbiakban.

A vízből való közvetlen fotoemissziós elektron kiléptetés 6,1 eV energiát igényel, a fenti körfolyamatnál ehhez mindössze 1,56 eV energia is elegendő. Amikor az oldatot savanyítjuk, akkor az oldat növekvő koncentrációban tartalmaz hidroxónium ionokat. Emiatt, a szolvatált elektronok befogásának és ezen keresztül a fenti körfolyamatnak a határfoka jelentősen megnő a többi reakcióhoz képest, a vízből kilépett elektronok száma is emelkedik. Tehát a nagyobb oldatbeli savkoncentrációhoz több kilépett elektron, nagyobb szekunder elektron emisszió tartozik. Ezért a katód sötétterében, egy adott kisülési áramhoz tartozó töltésmennyiség legyártásához kevesebb ionizáló ütközés, azaz kisebb befektetett energia, kisebb katódosés szükséges.<sup>5</sup>

Habár az ELCAD levegőben, atmoszférikus nyomáson működik, a kisülés során fellépő katódporlasztás és részben a párolgás miatt, a kisülési plazma telített vízgőzben alakul ki. Ezt alátámasztja az kísérleti tapasztalat is, hogy zárt cellát használva,  $N_2$ , He és Ar atmoszférában is működtetve az ELCAD-ot, az égési feszültségben és az emittált intenzitásokban semmilyen változást nem észleltünk. Ez azt jelenti, hogy a katód sötétterébeli ionizációs ütközések az elektronok és a  $H_2O$  molekulák között mennek végbe. Az irodalom szerint, ebben az esetben a legvalószínűbb ionizációs folyamat az a következő.<sup>6</sup>



Azaz az ELCAD plazmában a  $H_2O^+$  molekulaionok a pozitív ionok. Atmoszférikus nyomáson, ahol az ELCAD működik, a  $H_2O^+$  molekulaionok legvalószínűbb veszteségi forrása az, hogy elektronokkal ütközve, ezek a molekulaionok semleges részecskékre esnek szét (disszociatív rekombináció):



Ez az oka annak, hogy míg egy klasszikus fémelektrodák között működő ködfénykisülés esetében a katódos áramsűrűség a nyomás négyzetével, az ELCAD esetében azonban a kísérleti eredmények szerint, a  $p=3,33 \times 10^3$  Pa –  $1,01 \times 10^5$  Pa nyomástartományban, az áramsűrűség a nyomás négyzetgyökével arányos.<sup>7</sup>

## 2.2. Az ELCAD emittált spektruma

Az ELCAD emittált spektrumának vizsgálatokor elektrolitoldatként csapvizet használtunk (ennek átlagos összetétele Budapesten: Na 16 mg/dm<sup>3</sup>, Ca 80 mg/dm<sup>3</sup>, Mg 25 mg/dm<sup>3</sup>). A többi, a vízben nem található fémeket egy többbelemes, minden fémre 5000 mg/dm<sup>3</sup> koncentrációjú törzsoldatból adtuk a mintához, amivel a hozzáadott fémekre nézve 0,1- 50 mg/dm<sup>3</sup> koncentrációtartományt állítottunk be. Az pH beállítására HCl-et használtunk.

Az ELCAD plazma által kibocsátott színekben megjelennek az elektrolitban feloldott fémek atomi vonalai, a H atom Balmer vonalai, az OH ultraibolya sávjai, a  $N_2$  334 és 405 nm sávjai. Az emittált spektrumban a fémek atomvonalait csak adott működési paramétereknél figyeltük meg:

1. Létezik egy pH küszöb: pH=2,5. Csak ennél kisebb pH esetén jelentkeznek az atomi fémvonalak az emittált spektrumban, és ekkor a pH további csökkentésével az intenzitásuk nő.
2. Létezik egy nyomás küszöb:  $p \sim 600$  mbar. Csak ennél nagyobb nyomásokon figyelhetőek meg az atomi fémvonalak, és ekkor a nyomás növelésével az intenzitásuk is nő kb. 1500-2000 mbar értékig, majd ezután az intenzitások csökkennek.
3. Létezik egy áram küszöb:  $i=25-30$  mA. Csak ennél nagyobb kisülési áramoknál jelentkeznek az atomi fémvonalak az emittált spektrumban, és ekkor intenzitásuk az árammal együtt nő.
4. Az intenzitások jelentős elemfüggést mutatnak.

Az 1. és a 2. megfigyelés egymással szorosan összefügg. Miként korábban említettük, a pH csökkentése csökkenti a katódosést és így a kisülésbeli átlagos elektronenergiát ( $kT_e$ ). Ha a nyomást növeljük, az ütközések számának emelkedése miatt, a  $kT_e$  csökken. Az 1. és a 2. eredmény szerint, a fémek emittált atomvonalainak intenzitása tehát nő, ha a  $kT_e$  csökken. Ezt az alábbi módon értelmezhetjük.

A katód egy elektrolit oldat, amiben a feloldott fémek pozitív ionokként vannak jelen. A kisülés alatt működő katódporlás hatására ezek a pozitív fémionok ( $M^+$ ) kilépnek az oldatból, de a katód előtt lévő, pozitív tértöltésen csak úgy juthatnak át, ha rekombináció révén semlegesítődnek. Erre, az ELCAD esetében, a két elektronos ütközéses rekombináció adódott a legvalószínűbbnek:



reakció mértéke ( $r$ ) a  $kT_e$ -vel fordítottan arányos (pontosan  $r \sim kT_e^{-0.2}$ ). Az így számolt intenzitás nyomásfüggése igen jól egyezett a mért eredményekkel). Az így létrejött semleges fématomok a negatív fénybe diffundálnak, ahol elektronütközéssel gerjesztődnek.

A pH csökkentése avagy a nyomás növelése egyaránt a  $kT_e$ -t csökkenti, ami viszont növeli a rekombináció mértékét, tehát a semleges fématomok számát. A megfigyelt küszöbök ahhoz a  $kT_e$  értékhez tartoznak, amely már elegendően alacsony ahhoz, hogy a (3) rekombináció végbemenjen.

Az áramküszöb fellépte a katódporlás áramfüggésével magyarázható. Kis áramoknál a katódporlás mértéke elhanyagolható, nem lép ki elegendő számú  $M^+$  fémion ahhoz, hogy a fenti folyamatok végbemenjenek. Az elektronütközéses gerjesztés és a (3) rekombináció mértéke is függ az elektronok sűrűségétől, amit a kisülési áram határoz meg. Ezért, a nagyobb áramhoz nagyobb  $M^+$  sűrűség, nagyobb elektronsűrűség és nagyobb mértékű rekombináció tartozik, ami az intenzitás növekedéséhez vezet.

Az emittált spektrumban csak a fémek atomvonalait figyeltük meg, ionos vonalakat általában nem észleltünk. Kivétel: a Ca-II 393,4 nm és a Mg-II 297,6, 280,3 nm ionvonalak. Ennek az oka az, hogy a többi egyszerűen ionizált fém gerjesztett nívói igen magasak (20-30 eV) ahhoz, hogy ezek az ELCAD plazmában gerjesztődjenek.<sup>8</sup>

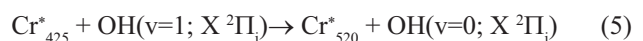
A vonalintenzitások igen jelentős elemfüggésének megértéséhez az előbb tárgyalt rekombinációs modellt némileg módosítani kell: A katódporlasztás során nem  $M^+$  fémionok, hanem  $M^+$ -OH<sup>-</sup> komplexek lépnek ki az elektrolitból. E komplexek kötése annál erősebb, minél inkább kovalens jellegű 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 térerősség visszalöki a katódra. Emiatt a plazmabeli fématomok koncentrációja 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 részen, és a sötétter katódtól távolabbi tartományába kerül. Itt, miként a következő részben bemutatjuk, a hőmérséklet elég magas ahhoz, hogy a komplex széttessen. Az elektromos térerősség pedig már annyira lecsökkent, hogy a (3) rekombinációhoz a megfelelő számú és alacsony energiájú elektronok jelen vannak. Így elegendően nagy számú semleges fématom keletkezik, ami a korábban leírtak szerint nagy emittált fémintenzitást eredményez.<sup>9</sup> Ez a módosított modell jól egyezik a mérési eredményekkel, de van kivétel, ezek közül a legfontosabb a króm. E modell szerint, az ELCAD emittált spektrumában, a króm nagy intenzitású atomvonalait kellene megfigyelnünk. Azonban ezt eddig nem tapasztaltuk. Az ELCAD plazma által termelt aeroszol összetételének meghatározására végzett ICP-s kísérletek egyértelműen jelzik króm jelenlétét a kisülési plazmában.

Tekintettel arra, hogy az ELCAD telített vízgőzben működik, a legújabb eredményeink szerint, a Cr-I atomi,

rezonáns ultraibolya ( $\lambda=360$  nm) és látható ( $\lambda=425$  nm) vonalak intenzitásait a megfelelő állapotú Cr atomok és OH gyökök közötti energiakicserélő ütközések határozzák meg. Az energiakicserélő ütközés:

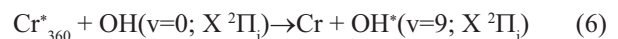


ahol  $A^*$  és  $B^*$  a gerjesztett állapotú atom, A, B pedig az alapállapotú részecskék. A (4) folyamat fellépéséhez az szükséges, hogy az  $A^*$  és  $B^*$  állapotok energiája közötti különbség  $\Delta E \leq 10^{-2}$  eV. Ekkor a folyamat hatáskeresztmetszete  $\sigma \approx 10^{-14}$  cm<sup>2</sup>. A Cr-I 425 nm és Cr-I 520 nm vonal felső nívói közötti energiakülönbség 0.43 eV, az OH gyök X <sup>2</sup> $\Pi_i$  elektronikus alapállapot első vibrációs állapotának energiája pedig 0.44 eV. Ezért a 425 nm vonal felső állapotában lévő Cr<sup>\*</sup><sub>425</sub> atomok és az OH<sup>\*</sup> ( $v=1$ ; X <sup>2</sup> $\Pi_i$ ) gyökök között egy energiakicserélő ütközés lép fel:



amely a Cr-I 520 nm vonal felső nívóján lévő Cr<sup>\*</sup><sub>520</sub> atomokat és alapállapotú OH( $v=0$ ; X <sup>2</sup> $\Pi_i$ ) gyököket hoz létre. Az (5) ütközés így a 425 nm vonal felső nívóján lévő Cr-atomok számát igen jelentősen csökkenti, míg a Cr-I 520 nm felső állapotában lévőket növeli. A folyamat nagy hatáskeresztmetszete miatt a Cr-I 425 nm vonal intenzitása gyakorlatilag nulla, míg a Cr-I 520 nm vonalé pedig nő. Így analitikai célokra a Cr-I 520 nm vonal használható.

A Cr-I 360 nm vonal intenzitását is hasonló folyamatok határozzák meg. A vonal felső nívóján lévő Cr<sup>\*</sup><sub>360</sub> atom energiája 3.44 eV, az OH gyök  $v=9$  vibrációs nívó energiája 3.46 eV, az energiakülönbség 0.02 eV. Ezért a Cr<sup>\*</sup><sub>360</sub> atomok és az alapállapotú OH gyökök között energiakicserélő ütközés megy végbe:



ami alapállapotú Cr-atomokat és gerjesztett állapotú OH<sup>\*</sup> ( $v=9$ ; X <sup>2</sup> $\Pi_i$ ) gyököket hoz létre. Így a Cr-I 360 nm vonal felső állapota kiürül, emiatt a vonal intenzitása zérussá válik.

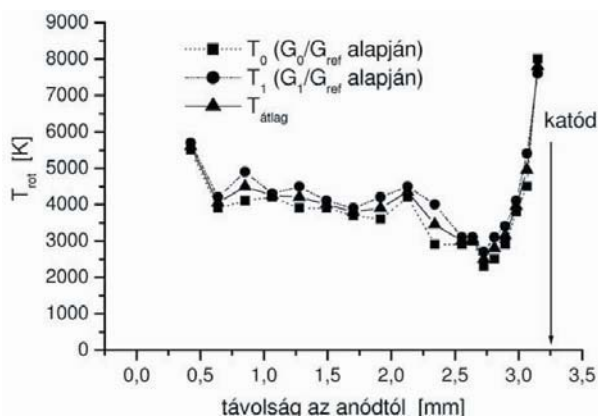
### 2.3. Hőmérsékletek és vonalintenzitások axiális eloszlása

Az ELCAD plazmában a gáz ( $T_G$ ) és az elektronhőmérséklet ( $T_e$ ) eloszlását is megmértük a kisülés függőleges tengelye mentén. A  $T_G$ -t az OH ultraibolya, nem felbontott,  $G_0=306,5$  nm,  $G_1=306,8$  és az  $G_{ref}=308,9$  nm sávfejeinek intenzitás-arányaiból ( $G_0/G_{ref}$ , vagy  $G_1/G_{ref}$ ) kapott rotációs hőmérséklettel közelítettük. Ebben az esetben ugyanis  $T_{rot} \approx T_G^{10,11}$  (3. ábra).

Az anód közelében a  $T_{rot} \sim 5700-6000$  K. A kisülési plazma-központi részében, a pozitív oszlop tartományában  $T_{rot} \sim 4000$  K. A katódnál pedig  $T_{rot} \sim 7500-8000$  K. Ez utóbbi érték igen jól egyezik a korábbi független számításainkkal, miszerint a katódfelület-katód sötétter határteregben  $T_G \sim 7000$  K.

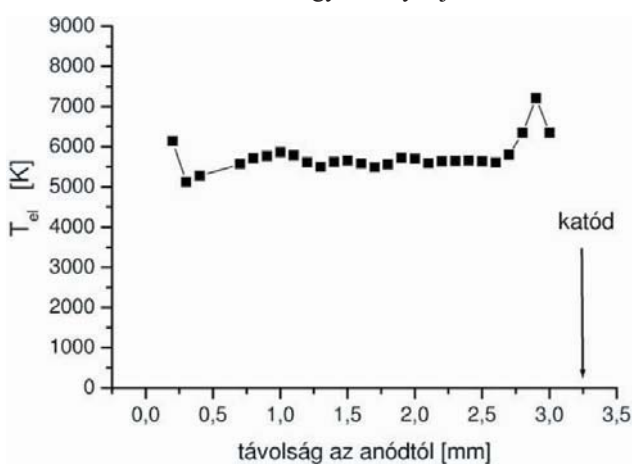
Mivel az ELCAD atmoszférikus nyomáson működik, ahol az irodalom szerint az elektronok energiaeloszlása Maxwell-szerűnek vehető, a  $T_e$ -t az emittált Cu-I 510,5 nm és a Cu-I 515,3 nm vonalak mért intenzitásainak arányából határoztuk meg (4. ábra). A mérések szerint az anódnál  $T_e \sim 6000$  K, a

pozitív oszlopban  $T_c \sim 5500$  K, a katód közelében pedig a legnagyobb elektronhőmérséklet  $\sim 7500$  K érték adódott.



3. Ábra. A mért  $G_0/G_{ref}$  és  $G_1/G_{ref}$  intenzitásarányból és ezek átlagából számolt  $T_{rot}$  az anódtól mért távolság függvényében.

A fenti eredmények szerint, a rotációs és az elektronhőmérsékletek térbeli eloszlása az ELCAD plazmában egymáshoz igen hasonló. Mindkét esetben, az anód és a katód közelében a hőmérsékletek növekednek, ezt az anód és a katód felé növekvő elektromos potenciálnak, az anódesésnek illetve a katódesésnek tulajdoníthatjuk. Az anód és a katód közeli tartományokban a  $T_{rot}/T_c \rightarrow 1$ , míg a kisülési plazma más helyein ez az arány kb. 0,6-0,8. Figyelembe véve a hőmérsékletek meghatározásának  $\sim 20$ -30 %-os bizonytalanságát, a  $T_{rot}$  és  $T_c$  közötti eltérés nem jelentős. Itt meg kell említeni, hogy a  $T_{rot}$  a  $T_G$ -nek csak egy jó megközelítése. Ezek alapján az ELCAD plazmában kapott  $T_{rot}/T_c$  arányok igen jó eredménynek tekinthetők, amelyek az irodalommal egyezően azt mutatják, hogy atmoszférikus nyomáson a  $T_{rot}/T_c$  arány értéke jól közelít az 1-hez.<sup>12</sup> Tehát az ELCAD termodinamikai egyensúllyal jellemezhető.

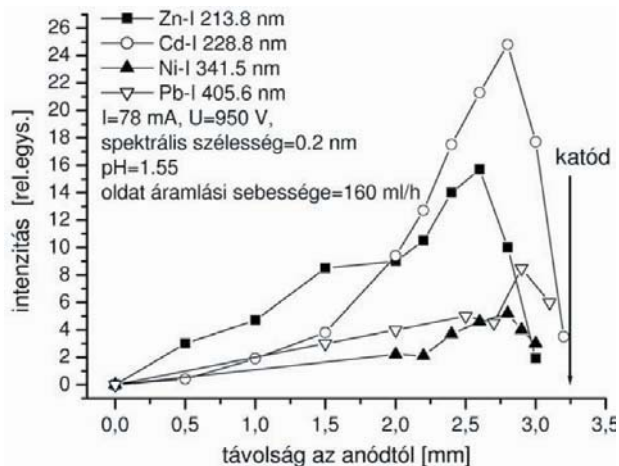


4. Ábra. A Cu-I 510,5 nm és a Cu-I 515,3 nm színképvonalak mért intenzitásarányából számolt  $T_c$  az anódtól mért távolság függvényében.

Az elektrolitban lévő fémek atomvonalainak intenzitás-eloszlását mutatja az 5. ábra.

A vonalintenzitások maximumait a negatív ködfény tartományában figyeltük meg. Az emittált vonalak ismertett mechanizmusa alapján, a kisülés többi részéhez képest, a semleges fématomok diffúziós vesztesége a negatív ködfényben a legkisebb, mivel ez van legközelebb a semleges

fématomok keletkezési helyéhez, a katód sötétteréhez. A kisülés egyéb részeihez viszonyítva a semleges fématomok koncentrációja itt a legnagyobb. Továbbá a mérések szerint, a negatív ködfényben a  $T_c$  értéke elég magas. Ezért az elektronütközéssel gerjesztett fématomok száma ebben a tartományban a legnagyobb, tehát itt mutatnak az emittált intenzitások maximumot.



5. Ábra. Az elektrolitban feloldott fémek emittált atomi vonalainak intenzitás-eloszlása az anódtól mért távolság függvényében.

A negatív ködfényben ugyanakkor a háttér vonalak és sávok ( $H_\beta$ , OH,  $N_2$  stb.) intenzitásai a kisülés más részeihez képest a legkisebbek. Ezért a legjobb jel/zaj viszonyt akkor érjük el, ha a negatív ködfényt képezzük le a monokromátor belépő részére.<sup>10</sup>

## 2.4. Az ELCAD analitikai jellemzői

Az ELCAD analitikai teljesítőképességét az 1. Táblázat segítségével mutatjuk be. Ez a táblázat néhány fém detektálási (kimutatási) határát adja meg, amiket optimális kísérleti körülmények esetében kaptunk.<sup>2</sup>

1. Táblázat. Az ELCAD kimutatási határa néhány fémre<sup>2</sup>

Fém	Hullámhossz/nm	$C_L$ /mg l <sup>-1</sup>
Na	589,6	0,06
K	766,5	0,2
Ca	422,7	0,4
Mg	279,6	0,8
	280,3	1,5
Cd	228,8	0,1
Pb	405,8	0,8
Cu	324,7	0,06
Ni	341,5	0,4
Zn	213,8	0,1
	280,1	0,8
Mn	279,8	0,4
	403,8	0,7

Az ELCAD érzékenységének növelése érdekében egy

kapilláris elrendezésű ELCAD-ot készítettünk. Egy 5 mm külső és 1 mm belső átmérőjű üvekapillárisban áramoltatjuk az elektrolitoldatot. A függőleges kapilláris végén kialakuló folyadékfelszín felett jön létre a kisülés. A katódolt a rendelkezésre álló teljes folyadékfelületet, katódfelületet befedi, ezért ez egy úgynevezett abnormális ködfénykisülés. (A korábbi ELCAD cellák esetében az elektrolitkatód felülete jóval nagyobb volt, mint a katódolt, ezért ezek ún. normál kisülések voltak.) Ennek megfelelően a kapilláris ELCAD-ban az áramsűrűség kb. hatszorosára, a katódosodás másfélszeresére növekedett, mint amit egy normál ELCAD plazmában mértünk. A fémek emittált atomvonalainak intenzitása pedig egy nagyságrenddel nőtt a korábbi, normál kisülésben észleltekhöz képest.

A kisülés stabilitását nagy mértékben javítottuk azáltal, hogy a folyadék áramoltatását egy dugattyús adagoló pumpával végeztük. Továbbá, hogy elkerüljük az elektrolitkatódban a kisülés során fellépő hidrogénképződés nem kívánt, instabilitásokat okozó káros hatásait, a kapillárisbéli elektrolitoldatot egy ionos vezető közbeiktatásával kapcsoljuk a tápegység negatív pólusához. Így egy nagyon stabil folyadékfelszín alakult ki a kapilláris végén, ami jelentősen csökkentette az intenzitás-zajokat. Ez az igen stabil kisülés lehetővé tette, hogy a kapilláris ELCAD-cellát egy áramló oldatos mintainjektáló analízátor rendszerbe (*Flow Injection Analysis System*) építettük. Egy mintaváltó szelep segítségével 30 µl-nyi, meghatározott koncentrációjú mintaoldatot injektálunk be az áramló alap-elektrolitba. A kívánt atomvonalak intenzitásának időbeli változását mértük egy a számítógépbe helyezett, MTA SZFKI gyártmányú adatgyűjtő kártya segítségével. A mért intenzitásokat az oldat áramoltatási sebességének függvényében optimalizáltuk. Így, elemektől függően, 0,5-1,2 nanogramm abszolút kimutatási határokat értük el (2. Táblázat). Sajnos a króm itt is kivétel.<sup>13</sup>

**2. Táblázat.** A kapilláris ELCAD kimutatási határa az áramló oldatos mintainjektálási kísérletekben. A beinjektált minta térfogata 37µL.<sup>13</sup>

Fém	Hullámhossz/nm	Abszolút detektálási határ/ng
Cd	228,8	0,5
Zn	213,8	0,7
Cu	327,4	0,8
Pb	405,8	1,0
Ni	341,5	1,2

Egy összefoglaló cikkben áttekintettük és részletesen elemeztük az ELCAD témában 2006 év végéig közölt tudományos eredményeket.<sup>14</sup>

### 3. Az ELCAD monitor

Az ELCAD fémtartalom monitor az ipari vizek és a szennyvizek folyamatos ellenőrzésére fejlesztettük ki. Azaz, nem a nagy mérési érzékenység elérése volt a szempont, hanem a komplex összetételű, nagy szerves és lebegőanyag

tartalmú, zavaros mintákat elviselő, igen kis üzemeltetési költségű, speciális reagenseket nem használó, napi felügyeletet nem igénylő, a megengedett határkoncentrációk kb. fele értékeitől azok nagyságrendi túllépéséig mérőképes analitikai berendezés létrehozása. Az ELCAD Szennyvíz Nehézfém Monitor hazai és nemzetközi szabadalmak védik.

Jellemző működési paraméterek:

Alsó mérési határok, mg/l: Zn:0,05 ; Cd:0,03; Cu:0,1; Pb: 0.2; Cr: 0.5 .

Mérési pontosság: ± 25% , 1 mg/l koncentrációnál.

Savfogyasztás: kb. 3 liter 20%-os sósav/hónap, mintatípustól és mérési gyakoriságtól függően.

Teljesítményfelvétel: mérés alatt kb. 300W (220 V), szünet alatt kb. 25 W.

Adatkimenet: RS 232 soros vonal az utolsó adatokra, belső adatgyűjtés az utolsó 2-4 hét adataira, képernyőinformáció az utolsó mérési adatsorral, illetve 24 órás paraméterenkénti idősorokkal.

Becsült üzemi költség: 1 USD/nap

Telepítési igény: száraz, zárt helyiség (konténer), 10-30 °C, 1 méteres körbejárási tér.

Kalibrálás: hetente indítandó részlegesen automatikus kalibráló ciklus a monitorban lévő multieleemes standard, illetve "vak" adatokkal.



**6.Ábra.** Az Aqua-Concorde Kft. által készített nehézfém-monitor prototípusa a Föv.Csat.Művek Észak-Pesti szennyvíztelepén (1995).

Az ELCAD monitor első prototípusát (6. ábra), a 90-es évek közepén, a Fővárosi Csatornázási Művek Észak-

Pesti szennyvíztelepén helyeztük üzembe, amely a telepre beáramló szennyvíz nehézfém koncentrációját mérte folyamatosan. Így sikerült kimutatni azt, hogy a gyarak az összegyűjtött, nehézfém-tartalmú szennyvizeiket a hétvégeken és éjjel, amikor ellenőrzés nincs, engedték be a közüzemi csatornába. Egy készülék a W.R. Grace Co. Washington Research Center, Columbia, MD, USA laboratóriumában, egy pedig a YOUL Environmental Center, Szöul, Koreában működik.

### Köszönetnyilvánítás

Köszönetünket kívánjuk kifejezni Dr. Kiss Györgynek a hasznos diszkusszióért, Muráti Józsefnek (MURÁTI és Tsa Kft), Tóth Józsefnek (MTA SZFKI), Császár Györgynek (MTA SZFKI) a technikai kivitelezésben nyújtott segítségükért, Pawel. Kamasának (MTA SZFKI) az adatgyűjtő kártyáért. Az alaputatásokat az OTKA T-042493, 029112, 4227, 68390 pályázatok támogatásával végeztük.

### Electrolyte cathode glow discharge for measurement of heavy metals in waste waters

A special atmospheric d.c. glow discharge was produced between the electrolyte as a cathode containing the dissolved heavy metals and a W-anode placed above 3-5 mm the electrolyte surface (ELCAD=Electrolyte Cathode Atmospheric glow Discharge). The basic parameters of the ELCAD are different from the classical glow discharges with metal cathode, because of the electrolyte cathode and the atmospheric pressure. The secondary electrons, which are necessary to sustain the glow discharge, are generated by a chemical tunnel effect, through a modified Hart-Anbar cycle. The ELCAD operates in a saturated water vapor, hence the  $H_2O^+$  molecular ions are the positive ions which produces the cathode sputtering. The main loss of these ions are their dissociative recombination, which produces H atoms and OH radicals, therefore the cathodic current density is

### Hivatkozások

1. Cserfalvi, T.; Mezei, P.; Apai, P.J. *Phys. D.: Appl. Phys.* **1993**,*26*, 2184-2188.
2. Cserfalvi, T.; Mezei, P.J. *Anal. At. Spectrom.* **1994**,*9*, 345-349.
3. Mezei, P.; Cserfalvi, T.; Jánossy, M.J. *Phys. D.: Appl. Phys.* **1998**,*31*, L41-L42.
4. E.J.Hart, E.J.; Anbar, M. *The hydrated electron* p.63. John Wiley, New York, **1970**.
5. Cserfalvi, T.; Mezei, P. *Fresenius J. Anal. Chem.* **1996**,*355*, 813-819.
6. Dolan, T.J. *J. Phys.D.:Appl.Phys.* **1993**,*26*, 4.
7. Mezei, P.; Cserfalvi, T.; Jánossy, M.; Szócs, K.; Kim, J.H. *J. Phys. D.: Appl. Phys.* **1997**,*31*, 2818-2825.
8. Mezei, P.; Cserfalvi, T.; Jánossy, M. *J. Anal. At. Spectrom.* **1997**,*12*, 1203-1208.
9. Cserfalvi, T.; Mezei, P. *J. Anal. At. Spectrom.* **2005**,*20*, 939-944.
10. Pellerin, S.; et al. *J. Phys.: Appl. Phys.* **1996**,*29*, 726-739.
11. de Izarra, Ch. *J. Phys.: Appl. Phys.* **2000**,*33*, 1697-1704.
12. Mezei, P.; Cserfalvi, T.; Csillag, L. *J. Phys.: Appl. Phys.* **2005**,*38*, 2804-2811.
13. Cserfalvi, T.; Mezei, P. *J. Anal. At. Spectrom.* **2003**,*18*, 596-602.
14. Mezei, P.; Cserfalvi, T. *Appl.Spectr.Rev.* **2007**, *6*, 573-604

proportional to the square root of the pressure. The atomic line of metals dissolved in the electrolyte can be observed in the spectrum emitted by the ELCAD plasma. The intensity of these emitted atomic metal lines was found to depend on the solution pH, the pressure, the discharge current and the elements. These results were explained by that the M-OH complexes, leaving the electrolyte cathode due to the cathode sputtering, are mostly disrupted in the cathode dark space and the fractions produced in this way, are neutralizing in the cathode dark space. In the ELCAD experiments, a limit of detection of 0,06-1,5 mg l<sup>-1</sup> was obtained in determination of some metals (Zn,Cd,Cr,Cu,Ni,Pb). Using the capillary arrangement of the ELCAD, a subnanogram limit of detection was achieved for some metals (Zn,Cd,Cu,Pb). The main operating parameters of the ELCAD Waste Water Metal Monitor are presented.