

Napraforgó olajban található Aflatoxin B₁-et lebontó PFR fotoreaktor modellezése

PFR Photoreactor modeling: Aflatoxin B₁ degradation in sunflower oil by UV light

Modelarea fotoreactorului de degradare a Aflatoxinei B₁ în ulei de floarea soarelui sub acțiunea radiației UV

GOMBOS Sándor¹, Dr. SZÉP Alexandru²

¹Sapientia Erdélyi Magyar Tudományegyetem, Csíkszereda, Élelmiszer-Tudományi Tanszék, RO-530104, Szabadság tér 1, gombossandor@sapientia.siculorum.ro, www.emte.ro

²Sapientia Erdélyi Magyar Tudományegyetem, Csíkszereda, Élelmiszer-Tudományi Tanszék, RO-530104, Szabadság tér 1, alszep@sapientia.siculorum.ro, www.emte.ro

Abstract

A methodology for PFR photoreactor analysis and design based on the fundamentals of chemical reaction engineering is presented. Contaminated sunflower oil samples was treated with UV light, AFB₁ content was extracted from samples, and was determinate by HPLC. The procedure is based on the peroxide index and the AFB₁ concentration, they were chosen as the model substrates. The mathematical model of the annular concentric photoreactor was developed and verified.

Rezumat

Se prezintă o metodologie de modelare a unui fotoreactor PFR prin intermediul mijloacelor ingineriei chimice. Ulei de floarea-soarelui (UFS) artificial contaminat cu AFB₁ a fost expus la radiații UV și s-a determinat scăderea de concentrație a AFB₁ prin determinări HPLC. Procedeu prezentat utilizează ca substrat de model concentrația de AFB₁ și indicele de peroxid (IP). A fost elaborat și verificat modelul matematic al fotoreactorului anular.

Összefoglaló

A dolgozat egy PFR fotoreaktor modellezését mutatja be sajátos mérnöki eljárások segítségével. Aflatoxin B₁-el (AFB₁) mesterségesen szennyezett napraforgó olajat ultraibolya sugárzással kezeltek, majd mintákat vettek a kezelés során, melyekből kivonták az AFB₁ tartalmat, és meghatározták a koncentráció változását HPLC segítségével. Megállapították, hogy a modell felépíthető a peroxid-index (IP) és az AFB₁ koncentráció alapján. Megállapították a modell-paramétereket és ellenőrizték a modellt.

Kulcsszavak: Matematikai modell, aflatoxin B₁, napraforgó olaj, fotodegradálás, HPLC.

1. Bevezetés

A fotokémiai reaktorok sikerrel használhatók egyes szennyező alkotók lebontására különböző folyadékokból, mint például ivóvíz, hulladékvizek, gyümölcslevek, levegő. Különböző fotokémiai és fotokatalitikus reaktor-konfigurációkat, voltak javasoltak számos alkalmazásra (Dibble és Raupp, 1992; Haarstick és mtsai., 1996; Chiovetta és mtsai., 2001; Kumazawa és mtsai., 2003; Lee és mtsai., 2004, 2006; Lim és Kim, 2004, 2005; Pozzo és mtsai., 1999, 2000, 2005; Nelson és mtsai., 2007).

Az UV technológia megbízható és aránylag kis költségigényű eljárás, eredményesen használják számos iparágban. Leginkább az ivóvíz és hulladékvizek kezelése céljából van igény fotoreaktorok alkalmazására, számos cég kínál különböző kifejlesztett rendszereket ilyen célokra.

2. A matematikai modell felépítése

Több kutató próbálta szimulációs eljárásokkal leírni a fotokémiai és fotokatalitikus reaktorok működését. Darby és mtsai. (1995) egy matematikai modellt alkottak az inaktiválási folyamat számára kísérleti adatok alapján. A tevékenységük során nem vették figyelembe a hidrodinamikai viszonyokat a vizsgált reaktorban. Chiu és mtsai. (1999) egy integrált módszert mutattak be, amely figyelembe vette a hidrodinamikai viszonyokat is. Ebben a modellben az áramlási sebességek eloszlását Doppler-féle lézeres technikával mérték, viszont így a modell alkotása rendkívül számításgényessé vált. Megfelelő matematikai modell alkotása érdekében szükséges, hogy a besugárzás profilja és a lezajló kémiai reakciók sebessége megfelelő módon legyen integrálva a folyadékelemek sebességeloszlásával a fotokémiai reaktorban. Az utóbbi évtizedekben számottevő fejlesztések láttak napvilágot a számítástechnika terén, így lehetségessé vált a sebességeloszlás megfelelően pontos leírása: CFD eljárások segítségével (Bass, 1996; Do-Quang és mtsai., 1997; Lawryshyn és Lu, 1999; Lyn és mtsai., 1999) a fotokémiai reaktorok hidrodinamikai modelljei jól alkalmazhatóká váltak. CFD szimuláció számára két eljárás vehető figyelembe: az Euler-Lagrange-féle és az Euler-féle strukturális fogalmak. Az első esetben a folyadékelemeket diszperz rendszernek tekintik, ezek mozgásának szimulációja a Lagrange-féle folyadékelemekre vonatkozó egyenletek megoldásából származik. Az átalakulási sebességet a besugárzási eloszlás és az egyes folyadékelemekre vonatkozó tartózkodási idő alapján számították. Az átalakulási sebességet külön számították minden egyes áramlási útvonalra, és viszonyba hozták az összesített átalakulási sebességgel. Unluturk és mtsai. (2004), Lawryshyn és Cairns (2003), valamint Wright és Lawryshyn (2000) az Euler-Lagrange-féle strukturális fogalmat használták a víz mikrobiális fertőtlenítésének leírására. Az Euler-féle strukturális felépítésben, egyetlen áramlási rezsimben, az összes vegyi fajt egy folytonos fázis alkotóinak, a vegyi fajok tömegmegmaradási egyenleteinek forrását a térfogatra viszonyított reakciósebességekkel bővítették, a reakcióban résztvevő és keletkező vegyi fajokra figyelve. Az Euler-féle módszert több kutató használta a fotoreaktorok szimulációja számára. Kamimura és mtsai. (2002) ezt az eljárást alkalmazták egy fotokémiai/ózonizáló UV reaktor szimulálására, szerves szennyezők átalakítása érdekében. Ezt az eljárást más kutatók nem használták mikroorganizmusok fotokémiai inaktiválásának szimulálására, mivel nehézségek mutatkoztak a térfogatra viszonyított inaktiválási sebességek meghatározásában. Az Euler-Lagrange-féle eljárás alkalmazható az összes áramlási viszonyra a fotoreaktorokban, ha megfelelően számos áramlási útvonalat figyelembe vesznek a reaktor belsejében. Ellenben, az Euler-féle módszer számításba veszi az összes áramlási útvonalat a reaktorban, viszont nem veszi számításba a részecskék eloszlási arányát.

A fotokémiai reaktorok előnyei között megemlíthetők a felépítési egyszerűség, a csekély reagens-igény más reaktor-típusokkal szemben, a folyamatból kevesebb melléktermék jellegű vegyi faj keletkezik, ezen folyamatok jól irányíthatóak. Az anuláris konfiguráció lehetővé teszi a hatékony fényhasznosulást, a fényforrás gyors cserélhetőségét, a működési hőmérséklet egyszerű szabályozhatóságát. Megépítés és optimalás céljából igen fontos a sugárzás eloszlásának a modellezése a reaktor belsejében, mivel a fotokémiai és fotokatalitikus reakciók lejátszódása erősen összefügg a helyi térfogatra viszonyított foton-elnyeléssel (LVRPA, Local Volumetric Rate of Photon Absorption, $e^{a \cdot v}$) (Cassano és mtsai., 1995). ULPR és ULPCR (Ultraviolet Light PhotoReactor és Ultraviolet Light PhotoCatalytic Reactor) reaktorok számára több matematikai modellt javasoltak a szakirodalomban. ULPCR számára javasoltak egy pszeudo-homogén modell, mely a Monte Carlo (MC) vélekedés alapján történik, a sugárzás behatolásának a felmérésére kis szemcséjű lebegő részecskéket vesz figyelembe (Yokota és mtsai., 1989). Imoberdorf és mtsai. (2008) egy prediktív modellt javasoltak a sugárzási eloszlási egyenletek megoldására FBPR (Fluidized Bed PR) a Monte Carlo modell felhasználásával. Ezt az eljárást sikeresen használták fotokatalitikus reaktorok működésének a kiértékelésére és modellezésére (Spadoni és mtsai., 1978; Pasquali és mtsai., 1996; Changrani és Raupp, 1999, 2000; Yang és mtsai., 2005; Singh és mtsai., 2007).

Elvégzett meghatározások alapján megállapítható, hogy az AFB₁ fotodegradálása linearizálható, leginkább akkor, ha a célkitűzések között szerepel a létfontosságú zsírsavak minimális átalakulása, ami aránylag rövid kezelési időtartamokat feltételez. Az AFB₁ fotodegradálásának sebessége kifejezhető a következő egyenlettel:

$$-\frac{d[MT]}{dt} = k_{apMT} [MT]$$

ahol k_{apMT} a látszólagos pszeudo-elsőrendű átalakulási együttható, ez különböző értékű mikotoxin fajokra, t a besugárzási időtartam. k_{apMT} és a peroxid-index (IP) közötti összefüggés nemlineáris regresszió segítségével modellezhető. A modell meghatározható azzal a feltételezéssel, hogy a közvetlen besugárzás miatt esetleg végbemenő inhibíciós folyamatoknak a reakciósebessége elhanyagolható. E feltételezés helyessége igen való-

színű, mivel inert közegben besugárzás hatására a mikotoxinok igen stabilak, nagyon lassan alakulnak át. k_{apMT} a következő egyenlet segítségével fejezhető ki:

$$k_{apMT} = \frac{a[IP]_0/[MT]_0}{1 + b([IP]_0/[MT]_0) + c([IP]_0/[MT]_0)^2}$$

ahol k_{apMT} a függő változó, a , b és c a modell paraméterei, $[IP]$ pedig a jelenlevő peroxidok koncentrációja.

3. Eredmények és értékelésük

Az AFB₁ relatív koncentrációjának a változásából, figyelembe véve, hogy az AFB₁ koncentrációja sokkal kisebb, mint a jelenlevő peroxidok koncentrációja, ugyanakkor ismerve, hogy a peroxidok sokkal könnyebben bomlanak UV besugárzás hatására, arra a következtetésre jutottunk, hogy az AFB₁ lebomlási sebességének a meghatározója valószínűleg a napraforgó olaj kezdeti (besugárzás előtti) peroxid-indexe. Ennek érdekében meghatározásokat végeztünk különböző peroxid-tartalmú (IP) napraforgó olajokkal. Mivel a kiinduló napraforgó olaj IP értéke alacsony volt (<1), szobahőmérsékleten levegőt buborékolattunk be, amíg az IP 10-es értéket elértük. Ezután, különböző IP-vel rendelkező olajokat használva, megfelelő arányban elegyítve ezeket oxigén jelenlétének hiányában, kísérleteink számára megfelelően beállított IP értékű olajokat hoztunk létre. Ezeket a kísérletek kezdéséig légmentesen csomagoltuk, és -24 °C-on tároltuk. Az elegyítésből származó, beállított IP értékkel rendelkező olajkeverékek segítségével kísérleteket végeztünk a vizsgált mikotoxinok lebontására, a lebontási kinetikák megállapítása érdekében.

A kísérletek során megállapított eredményeket, a mikotoxinok lebontására vonatkozóan, az IP függvényében az 1. táblázatban foglaltuk össze.

1. táblázat:

Mikotoxinok koncentrációjának változása a kezdeti IP függvényében

IP	AFB1	c/c0 AFB1
1	147994	1.000
2	146805	0.992
3	145794	0.985
4	144758	0.978
5	142894	0.966
6	141634	0.957
7	140421	0.949
8	139452	0.942
9	138253	0.934
10	137045	0.926

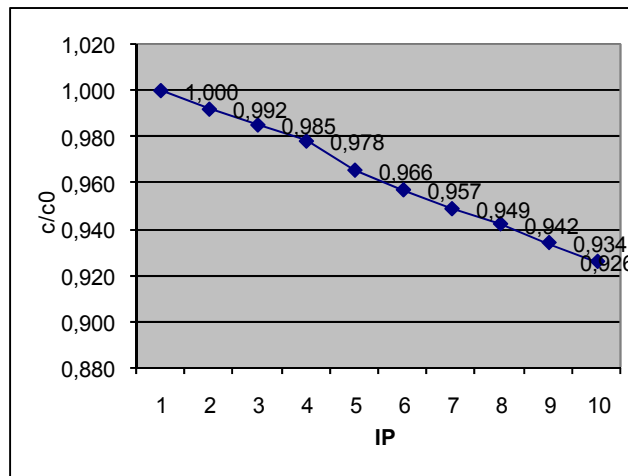
A 2. táblázatban, a 2., 3., 4. oszlopban a kromatogramokban tapasztalt mikotoxinoknak megfelelő területek nagysága van feltüntetve. A táblázatban a mikotoxinok koncentrációjának a változása van feltüntetve a kezdeti IP és a kezdeti mikotoxin koncentráció függvényében.

2. táblázat: AFB₁ koncentrációjának

a változása a kezdeti IP és a kezdeti AFB₁ koncentráció arányának függvényében

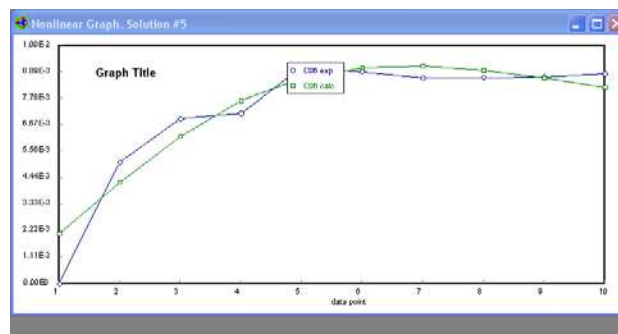
cafb1	dcafb1	kapafb1	IP0/MT0
2.00000	0.00000	0.00000	0.5
1.98393	0.01607	0.00510	1.0
1.97027	0.01366	0.00693	1.5
1.95627	0.01400	0.00716	2.0
1.93108	0.02519	0.01304	2.5
1.91405	0.01703	0.00890	3.0
1.89766	0.01639	0.00864	3.5
1.88456	0.01310	0.00865	4.0
1.86836	0.01620	0.00867	4.5
1.85203	0.01632	0.00881	5.0

A 2. táblázatban $cafb_1$, $cafb_2$, $cafg_2$ és ct_2 a mikotoxinok koncentrációjának az értékeit, $dcafb_1$, $dcafb_2$, $dcafg_2$ és dct_2 a mikotoxinok koncentrációjának a változását, $kapafb_1$, $kapafb_2$, $kapafg_2$ és $kapt_2$ a látszólagos átalakulási együtthatók értékeit, IP_0/MT_0 pedig az IP és a kezdeti mikotoxin koncentráció arányait ábrázoltuk. A keletkezett mikotoxin koncentráció-változásokat az 1. ábra mutatja be.



1. ábra
A mikotoxinok relatív koncentrációjainak a változása a kezdeti AFB_1 koncentrációjának és a kezdeti IP függvényében

Az egyedi kinetikai paraméterek megállapítása érdekében végrehajtottuk a kísérleti eredmények illesztését Polymath segédprogram segítségével. Az eredményeket a következő ábra mutatja



2. ábra
 AFB_1 -re vonatkozó kísérleti eredmények regressziós vizsgálata

A modell-paramétereket 95%-os hitelességi szinttel, és SSE (Sum of Squares due to Error) által, nemlineáris regresszió segítségével állapítottuk meg, Polymath 5.0 környezetben. A megállapított a, b és c paraméterek értékeit a 3. táblázatban foglaltuk össze.

3. táblázat: *Modell-paraméterek értékei AFB_1 lebontására*

Paraméter	AFB_1
a	0.0029558
b	0.4489319
c	0.0498421

A javasolt modell k_{apAFB_1} maximuma az AFB_1 -re 3.0 körüli értékű az $[IP]_0/[AFB_1]_0$ aránnyal szemben, ami jól megfelel az AFB_1 -re vonatkozó kísérleti adatoknak, ahol k_{apAFB_1} számára 2.5 értéket tapasztaltunk. Az alkotott modell hasznossága a fotokémiai lebontás számára szükséges IP értékek prediktív jellegében rejlik,

ezek valószínűleg eltérő értékűek a mikotoxinok sajátosságainak függvényében. Másrészt nyilvánvalóvá válik, hogy a napraforgó olaj AFB₁ tartalmának a csökkentését szükséges úgy irányítani, hogy a kezdeti IP érték megfelelő értékű legyen. Ez megvalósítható a fotokémiai kezelést megelőző finomítás irányítása által. A fotokémiai kezelés számára szükséges IP értéke meghatározza azt is, hogy milyen körülmények között és milyen időtartamig raktározzák silókban a gyártási folyamat számára a napraforgó magok. A reaktorban az áramlási viszonyok lamináris tartományra utalnak, ezáltal vélhető, hogy a művelet csőszerű ideális reaktorban zajlik le. Egy csőszerű reaktor számára a működést leíró egyenlet kifejezhető, mint:

$$-\frac{d[MT]}{dV} = -\frac{r_{MT}}{v_0},$$

$$V = \frac{\pi}{4}(d_0^2 - d_i^2)l, \quad \text{és} \quad -r_{AMT} = -\frac{d[MT]}{dt}$$

ahol

Az előbbi egyenletekben V a térfogat, v_0 a térfogatáram, d_0 a belső átmérő, d_i a külső átmérő és l a fotoreaktor hosszúsága. Az utóbbi két egyenletből következik, hogy:

$$-\frac{d[MT]}{dl} = \frac{\pi/4(d_0^2 - d_i^2)}{v_0} \left(-\frac{d[MT]}{dt} \right)$$

A modell-egyenletek segítségével a következő kifejezés keletkezik:

$$-\frac{d[MT]}{dl} = \frac{\pi/4(d_0^2 - d_i^2)}{v_0} \left(\frac{a[IP]_0/[MT]_0}{1 + b([IP]_0/[MT]_0) + c([IP]_0/[MT]_0)^2} \right) [MT]$$

A mikotoxinokra vonatkozó a, b, és c tényezők behelyettesítése által, d_0 és d_i felhasználásával, ismerve a mikotoxinok kezdeti koncentrációját és a kezdeti IP értékeket, ismerve az áramlási sebességet a fotoreaktorban, kifejezhető a mikotoxinok koncentrációja a fotoreaktor hosszúságának függvényében. Megfigyelhető, hogy a modell segítségével előre jelezhető a fotoreaktorban megvalósuló mikotoxin koncentrációk a műveleti körülmények és IP függvényében.

Irodalom

- Bass, M. M., Latest advances in UV disinfection hydrodynamic simulation and relation to practical experiences. Proceeding AQUATECH 1996. , Amsterdam.
- Chiovetta, M.G., Romero, R.L., Cassano, A.E., 2001. Modeling of a fluidized-bed photocatalytic reactor for water pollution abatement. Chemical Engineering Science 56, 1631-1638.
- Chiu, K., Lyn, D. A., Savoye, P. and Blatchley, E. R. (1999) Effect of UV system modification on disinfection performance. Journal of Environmental Engineering, 125, 7-16.
- Clarke, S., and W. Bettin. 2006. Ultraviolet light disinfection in the use of individual water purification devices. Technical paper TIP #31-006-0206 15. Army Center for Health Promotion and Preventive Medicine. Aberdeen Proving Ground, MD.
- Darby, J., Heath, M., Jacangelo, J., Loge, F., Swaim, P., Tchobanoglous, G., 1995. Comparison of UV Irradiation to Chlorination: Guidance for Achieving Optimal UV Performance. Water Environment Research Foundation, Alexandria, Virginia.
- Daneshvar N., M. Rabbani, N. Modirshahla, M.A. Behnajady, Photooxidative degradation of Acid Red 27 in a tubular continuous-flow photoreactor: influence of operational parameters and mineralization products, J. Hazard. Mater. 118 (2005) 155-160.
- Dibble, L.A., Raupp, G.B., 1992. Fluidized-bed photocatalytic oxidation of trichloroethylene in contaminated airstreams. Environmental Science & Technology 26, 492-495.
- Elkanzi E.M., G.B. Kheng, H₂O₂/UV degradation kinetics of isoprene in aqueous solution, J. Hazard. Mater. B 73 (2000) 55-62.

- Haarstrick, A., Kut, O.M., Heinzle, E., 1996. TiO₂ -assisted degradation of environmentally relevant organic compounds in wastewater using a novel fluidized bed photoreactor. *Environmental Science & Technology* 30, 817-824.
- Kamimura, M., Furukawa, S., Hirotsuji, J., 2002. Development of a simulator or ozone/UV reactor based on CFD analysis. *Water Science Technology* 46, 13-19.
- Kumazawa, H., Inoue, M., Kasuya, T., 2003. Photocatalytic degradation of volatile and nonvolatile organic compounds on titanium dioxide particles using fluidized beds. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 42, 3237-3244.
- Lawryshyn, Y.A., Lu, D., 1999. UV reactor design, it's more than putting a lamp in a pipe. *Journal of WCPM* 41, 106-109.
- Lawryshyn, Y.A., Cairns, B., 2003. UV disinfection of water: the need for UV reactor validation. *Water Science Technology* 3, 293-300.
- Lee, D.K., Kim, S.C., Cho, I.C., Kim, S.J., Kim, S.W., 2004. Photocatalytic oxidation of microcystin-LR in a fluidized bed reactor having TiO₂ -coated activated carbon. *Separation and Purification Technology* 34, 59-66.
- Lee, S.Y., Park, J., Joo, H., 2006. Visible light-sensitized photocatalyst immobilized on beads by CVD in a fluidizing bed. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 90, 1905-1914.
- Lim, T.H., Kim, S.D., 2004. Trichloroethylene degradation by photocatalysis in annular flow and annulus fluidized bed photoreactors. *Chemosphere* 54, 305-312.
- Lim, T.H., Kim, S.D., 2005. Photocatalytic degradation of trichloroethylene (TCE) over TiO₂ /silica gel in a circulating fluidized bed (CFB) photoreactor. *Chemical Engineering and Processing* 44, 327-334.
- Pozzo, R.L., Baltan ás, M.A., Cassano, A.E., 1999. Towards a precise assessment of the performance of supported photocatalysts for water detoxification process. *Catalysis Today* 54, 143-157.
- Pozzo, R.L., Giombi, J.L., Baltan ás, M.A., Cassano, A.E., 2000. The performance in a fluidized bed reactor of photocatalysts immobilized onto inert supports. *Catalysis Today* 62, 175-187.
- Pozzo, R.L., Brandi, R.J., Giombi, J.L., Baltan ás, M.A., Cassano, A.E., 2005. Design of fluidized bed photoreactors: optical properties of photocatalytic composites of titania CVD-coated onto quartz sand. *Chemical Engineering Science* 60, 2785-2794.
- Nelson, R.J., Flakker, C.L., Muggli, D.S., 2007. Photocatalytic oxidation of methanol using titania-based fluidized beds. *Applied Catalysis B—Environmental* 69, 189-195.
- Robbins CA, Swenson LJ, Nealley ML, Gots RE, Kelman BJ (October 2000). "Health effects of mycotoxins in indoor air: a critical review". *Appl Occup Environ Hyg* 15 (10): 773–84.
- Singh, R. P., and D. R. Heldman. 2001. *Introduction to food engineering*. 3rd ed. New York: Academic Press.
- Unluturk, S., T. Koutchma, and H. Arastoopour. 2004. Modeling of UV dose distribution in a thin film UV reactor for processing of apple cider. *J. Food Eng.* 65 (1): 125–136.

A bordás GEO alátétlemezes vasúti sínleerősítések korszerűsítése az új fejlesztésű VOSSLOH Skl-24 típusú szorítókengyelekkel

GEO fastening improvement using elastic Vossloh pliers

Modernizarea prinderii GEO cu clesti elastici de tip Vossloh

Dr. KAZINCZY László PhD. egyetemi docens

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Út és Vasútépítési Tanszék

1. Az osztott rendszerű GEO alátétlemezes, merev szorítólemezes sínleerősítések szorítókengyelekkel történő fejlesztésének lépései Magyarországon

A szétválasztott rendszerű alátétlemezes (GEO bordás alátétlemezes), merev szorítólemezekkel (GEO szorítólemezek) felszerelt sínleerősítés első jelentősen rugalmas utódja – az Skl-2 szorítókengyeles változat után – az Skl-3 jelű szorítórugós megoldás volt. Pár évvel később a bordás alátétlemezekben az Skl-3 jelű szorítókengyelt a még rugalmasabb Skl-12 jelű rugó váltotta fel.

Az Skl-12 jelű szorítókengyelt a német VOSSLOH Fastening Systems Kft. (Werdohl) az 1980-as évek elején fejlesztette ki. A szorítókengyel a *bordás, GEO alátétlemezes* (német megjelöléssel „K” típusú alátétlemezes) *sínleerősítésekben* a sínzálakat rugalmas módon rögzíti. Az Skl-12 típusú szorítórugó az 1970-es évek közepétől gyártott ugyancsak VOSSLOH fejlesztésű Skl-3 típusú szorítókengyeleket váltotta ki az új sínleerősítésekben. Az Skl-12 típusú szorítórugó elődjénél lényegesen nagyobb rugalmasságot biztosít a sínzálak rögzítésénél. A szorítórugó nézetrajzai az *1. ábrán*, erő-elmozdulás diagramja a *2. ábrán* látható.

Az Skl-12 jelzésű szorítórugó Magyarországon *széles körben ismert és alkalmazott* eleme a GEO bordás alátétlemezzel kivitelezett rugalmas rendszerű lekötéseknek. A hazai alkalmazások a közúti vasutaktól – a földalatti gyorsvasutakon keresztül – a nagyvasútig terjednek, *kiváló referencia tapasztalatokkal*. A hazai vasutaknál alkalmazott GEO alátétlemezes, Skl-12 típusú szorítórugóval, betonra szerelt sínleerősítést metszetben a *3. ábra*, felülnézetben az *1. kép* szemlélteti.

Az *Skl-12 jelzésű szorítórugók* alkalmazási vizsgálatát először a BME Út és Vasútépítési Tanszék (2000), majd a FAMILIA Bt. (2008) végezte. Minthogy a szorítórugót a kutatási munkák *minden szempontból megfelelőnek minősítették*, ezért az *Alkalmazási Bizonyítványt, illetve ÉME engedélyt* kapott.

A budapesti 4. számú földalatti gyorsvasút vonalán a vasúti pályaszerkezet kivitelezési jogát 2008-ban a TÓTH TD. nyerte el, alagúti szakaszokon a *VOSSLOH 336 típusú rugalmas sínleerősítési rendszerrel*, a járműtelepi vágányokon *GEO bordás alátétlemezes, szorítórugós lekötési megoldással*. Mindkét sínleerősítésben a sínzál rögzítése *egységesen az Skl-12 típusú szorítórugókkal történik*. A sínleerősítések mindegyike *magas szinten kielégíti* a pályázati kiírásban rögzített műszaki követelményeket, s ugyanakkor mindkét megoldás magyar *ÉME engedéllyel is rendelkezik*.

A sínzálak rögzítése a *szétválasztott szerkezetű-, rugalmas rendszerű sínleerősítéssel* történik a beton (betonlemez) aljzathoz. A sínleerősítés metszet és nézetrajza UIC 54 rendszerű sín esetében a *4. ábrán* látható (a sínleerősítés elemeinek ábra szerinti sorszámát, pontos megnevezését, szabványos jelölését, anyagát, lekötésenkénti mennyiségét a kapcsolódó táblázat tartalmazza).

2008. novemberében az Skl-12 típusú szorítórugókat gyártó VOSSLOH Fastening Systems (Werdohl) részéről *felvetődött az a javaslat*, hogy a 4. számú földalatti gyorsvasúti vonalon nyertes sínleerősítések szerelése ne az Skl-12 típusú szorítórugókkal, hanem a cég által – a hasonló szerkezetű sínlekötésekhez – az elmúlt években kifejlesztett *Skl-24 típusú szorítókengyelekkel* történjen.

A VOSSLOH Fastening Systems a különböző alátétlemezes sínleerősítéseit az utóbbi időkben egyébként már alternatív módon, *mindkét szorítórugó változattal ajánlja* az üzemeltetők részére, az új szorítókengyel alkalmazása esetén *kihangsúlyozva annak műszaki előnyeit*.

A 4. számú földalatti gyorsvasúti vonalon tervezett sínleerősítésekben *az Skl-24 típusú szorítórugók alkalmazásának műszaki akadálya nincsen*, sőt a szorítókengyel Skl-12 típusú szorítórugóhoz viszonyított lé-

nyegesen nagyobb rugalmassága révén kedvezőbb igénybevételi körülményeket nyújt a szóban forgó sínleerősítésekben.

Minthogy az Skl-24 jelű szorítókengyel lényegében az Skl-12 jelű szorítórugó korszerűbb változata, ezért kézenfekvő, hogy annak alkalmazási lehetőségét a VOSSLOH 336 típusú sínleerősítési rendszeren túl az egyéb felhasználási területekre is kiterjesszük, így a zúzottkő ágyazatú keresztaljas vágányok szétválasztott rendszerű, GEO bordás, alátétlemezes sínrögzítő megoldására is.

A VOSSLOH cég felkérésére a BME Út és Vasútépítési Tanszék, valamint a FAMÍLIA Bt. 2009 folyamán „Alkalmassági Vizsgálatot” végeztek az Skl-24 típusú szorítókengyellel kapcsolatban, a magyarországi alkalmazási engedély megadása céljából. A vizsgálatok kedvező eredményei alapján a szorítókengyel, illetve a vele kialakított Geo alátétlemezes sínleerősítések szabad utat kaptak a hatóságtól az üzemi felhasználásokra.

2. Az Skl-24 típusú szorítókengyellel kialakított osztott rendszerű, GEO lemezes sínleerősítés műszaki leírása

Az Skl-24 jelű szorítókengyel és az ezzel kialakított bordás alátétlemezes sínleerősítés (KS 24 típusú sínleerősítés) a VOSSLOH Fastening Systems Kft. (Werdohl) szorítórugókkal ellátott, szétválasztott rendszerű, alátétlemezes termékcsaládjának legkorszerűbb változata.

A függőleges irányban fokozottabban rugalmas ágyazási tulajdonságú GEO alátétlemezes („K” rendszerű) sínleerősítésekhez fejlesztette ki a VOSSLOH Fastening Systems Kft. az Skl-24 típusú szorítórugót, amely lényegében a már 20 éve gyártott Skl-12 típusú szorítókengyelek mai, korszerűbb változata. Az Skl-24 típusú szorítórugó gyártási rajza az 5. ábrán, erő-elmozdulás diagramja a 6. ábrán látható.

Az Skl-24 típusú szorítókengyeleket a VOSSLOH cég egyrészt a legújabb fejlesztésű sínleerősítéseihez (például VOSSLOH 336 / Skl-24), másrészt mindazon korábbi sínleerősítéseihez is ajánlja, amelyeket az Skl-12 típusú szorítórugókkal szereltek fel. Az Skl-24 típusú szorítórugóval felszerelt GEO alátétlemezes sínleerősítés nézete a 2. képen szemlélhető.

Az Skl-24 jelű szorítókengyelekkel ellátott bordás, alátétlemezes sínleerősítések faaljakon és betonalkaljakon egyaránt alkalmazhatók. A sint az Skl-24 típusú szorítókengyelek rögzítik az alátétlemezhöz. A beépítési állapot akkor érhető el, amikor a kengyelt rögzítő szorítócsavar meghúzása következtében a kengyel középső része és a sintonp felső felülete közti távolság 0 – 2 mm-re adódik. Ehhez 180 – 200 Nm meghúzó nyomaték tartozik. A sín és az alátétlemez közé (német jelzés szerint: Zw 700/148/165 KS) műanyag közbetét helyezendő.

A sinszálak dőlését (1:20 vagy 1:40) faaljakon a bordás alátétlemez, betonalkaljakon a beton felülete adja meg (a Deutsche Bahn AG. nagyvasúti vonalain az aljakon épített KS típusú sínleerősítésben 1:40 síndőlést biztosító Rph 6-160 jelű bordás alátétlemezeket alkalmaznak). Az alátétlemezt a KS felépítményen 4 db (német jelölés szerint: Ss 8) csavar rögzíti az aljhoz. Betonalkaljakon – az alj típusától függően – elegendő lehet 2 db. síncsavar alkalmazása. Ha a betonalj felső felülete biztosítja a szükséges síndőlést, akkor természetesen síndőlés nélküli párhuzamos síkú bordás alátétlemez alkalmazása szükséges. Az idevonatkozó összeállítási rajzok a 7–8. ábrákon láthatók. A sínleerősítések elemjegyzékét az 1. táblázat tartalmazza.

Az Skl-24 jelű szorítókengyelre, és az ezzel kialakított sínleerősítésre az alábbiak jellemzőek:

- Megbízható, biztonságos;
- Nagy szorítóerőt és eltolási ellenállást biztosít;
- Sínbillenés ellen nagy biztonságot nyújt;
- Sínvándorlás gátló kengyel alkalmazása szükségtelen;
- A sinkibillenéseket a szorítókengyel középső ága csillapítóan felfogja;
- A síncsere és a nagy hőmérsékleti erőkiegyenlítés (kilélegeztetés) azáltal válik könnyebbé, hogy csupán a csavarokat kell ellenőrizve feloldani;
- Ennél a sínleerősítő rendszerénél keresztaljas vágányokban valamennyi leerősítő alkatrészt az aljra előre lehet szerelni, ezáltal lehetővé válik a vágány gépesített megépítése;
- A sínnek vágányra való leerősítéséhez az Skl-24 kengyel vízszintes, a sintengely felé történő becsúsztatása és a szorítócsavarok újbóli meghúzása is elegendő.

Az Skl-24 és az Skl-12 típusú szorítórugók között a műszaki jellemzőkben jelentkező eltérések a rugó-karakterisztikák különbségéből fakadnak, amelyek egyrészt a rugókban felhasznált anyag mennyiségének (az Skl-24 típusú rugó tengely mentén mért hossza lényegesen meghaladja az Skl-12 típusú rugóét), másrészt a térgeometriai vonalazásnak (az Skl-24 típusú rugó végei a sinszállal nem párhuzamos irányban fejeződnek be – mint az Skl-12 típusú rugónál –, hanem a singtonc felé ki vannak hajlítva, ezáltal hosszabb a rugó és a sín-

talp érintkezési hossza) a differenciáltságával magyarázhatók. A rugókarakterisztikákban az első és a második lineáris szakasz közti töréspont az *Sk1-24* típusú rugónál: [16,5 mm; 11 kN], az *Sk1-12* típusú rugónál: [14,5 mm; 13 kN].

Az *Sk1-24* típusú szorítórugónak az *Sk1-12* típusú szorítókegyellel szemben mutatott előnyösebb tulajdonságai – a GEO rendszerű alátétlemezes sínleerősítések esetében – az alábbiakban foglalható össze:

1. Az *Sk1-24* típusú rugó *első üzemi szakaszhoz tartozó rugalmassága* az *Sk1-12* típusú rugóhoz képest *lényegesen nagyobb* ($D [Sk1-24] = 11/16,5 = 0,67 \text{ kN/mm}$; $D [Sk1-12] = 13/14,5 = 0,90 \text{ kN/mm}$).
2. Az *Sk1-24* típusú rugó *egységnyi elmozduláshoz tartozó erővesztése* az *Sk1-12* típusú rugóhoz képest *lényegesen kisebb* ($D [Sk1-24] = 0,67 \text{ kN/mm}$; $D [Sk1-12] = 0,90 \text{ kN/mm}$).
3. Az *Sk1-24* típusú rugó *eltolás-ellenállása* az *Sk1-12* típusú rugóhoz képest *nagyobb*.
4. Az *Sk1-24* típusú rugó *elforgás-ellenállása* az *Sk1-12* típusú rugóhoz képest *nagyobb*.
5. A sínleerősítés elemeiben, továbbá a pályaszerkezeti rétegekben fellépő *mechanikai igénybevételek lényegesen kisebbek*, ennek következtében azok élettartama jelentősen megnövekszik.
6. A *sínszál, mint rezgőhúr lényegesen nagyobb csillapítást kap*, így a környezetbe átadódó *zajok, és rezgések mértéke jelentősen csökken*.
7. A rugalmasabb szorítórugó nagyobb *rugalmasságú közbetét alkalmazását is lehetővé teszi*, s ezáltal az előző 1-6. pontokban leírt előnyök tovább fokozhatók.

3. Az SKL-24 típusú szorítókegyellel kialakított osztott rendszerű, GEO lemezes sínleerősítés alkalmazási feltételei Magyarországon

A Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Út és Vasútépítési Tanszékének Vasúti Felépítményszerkezeti Laboratóriuma által megvizsgált, a VOSSLOH Fastening Systems Kft. (Werdohl) által gyártott *Sk1-24* jelzésű szorítókegyel a következő követelmények és feltételek mellett építhető be és üzemeltethető a Magyar Államvasutak (MÁV) Zrt. vasúti, valamint a Budapesti Közlekedési Vállalat (BKV) Zrt., továbbá a vidéki közlekedési vállalatok földalatti gyorsvasúti (metró), elővárosi gyorsvasúti (HÉV), és közúti villamosvasúti vonalainak sínleerősítéseibe:

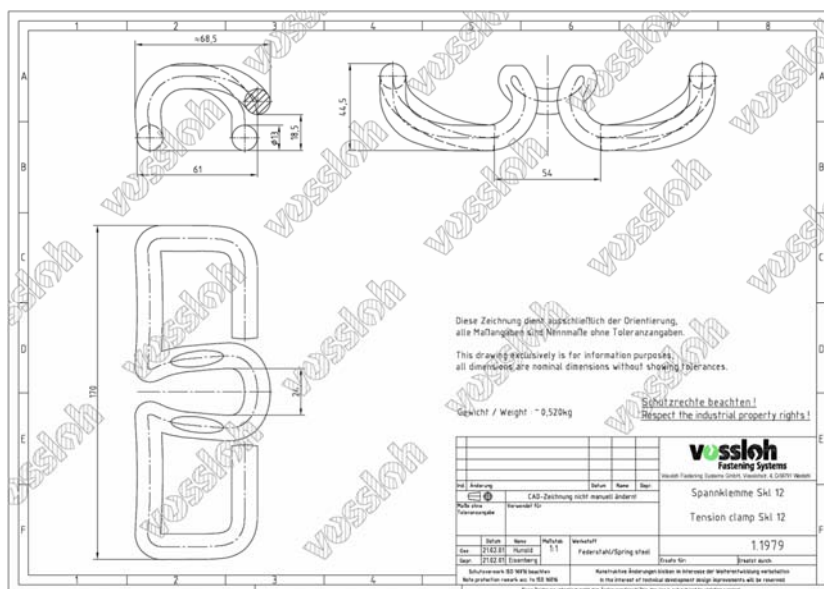
1. Az *Sk1-24* jelzésű szorítókegyel a következő paraméterekkel rendelkező vasútvonalakba építhető be:
 - engedélyezett sebesség: $V \leq 200 \text{ km/h}$,
 - engedélyezett tengelyteher: $Q \leq 225 \text{ kN}$,
 - nyomtávolság: $t = 1435 \text{ mm}$,
 - körívsugár: $R \geq 300 \text{ m}$(földalatti gyorsvasúti vagy közúti villamosvasúti alkalmazás esetén a körívsugár $R \geq 18 \text{ m}$ -ig is csökkenthet, természetesen az előírt csökkentett sebességértékek betartása mellett).
2. Az *Sk1-24* jelzésű szorítókegyel *hegesztett, hézag nélküli, vagy hevederes illesztésű vágányokban* egyaránt alkalmazható.
3. Az *Sk1-24* jelzésű szorítókegyel a *MÁV 48,5-*, az *S 49-*, az *S 54-*, az *UIC 54-*, az *UIC 60 rendszerű Vignol sínek, valamint az Ri 51,4-*, az *Ri 59-*, és az *Ri 60 rendszerű vályús sínek* leerősítésére alkalmas.
4. Az *Sk1-24* jelű szorítókegyel a nagyvasutak, az elővárosi gyorsvasutak (HÉV), a földalatti vasutak (metrók) és a közúti vasutak *zúzottkő ágyazatú, keresztaljas* (fa és beton aljas) *vágányrendszereiben* túlmenően, a *betonágyazatú felépítményi rendszerekben*, továbbá a felsorolt vasutak járműtelepeinek *aknás csarnoki és mosóvágányaiban* alkalmazható.
5. A feszített beton alj, illetve az alátámasztó betonlemez felső felülete a sínleerősítés alatt – a síndőlés biztosítása céljából – *1:20 vagy 1:40 hajlású* (fa alj esetén ékes bordás alátétlemez alkalmazandó).
6. Az *Sk1-24* jelű szorítókegyel – hazai viszonyaink között – *a vasútvonal forgalmi terhelésétől (egy-tonna/év) függetlenül* alkalmazható.
7. Az alkalmazott feszített beton alj, illetve az alátámasztó betonlemez minden elemének és alkatrészének minőségét *megfelelő minőségi bizonylattal* igazolni kell.
8. A beépítéskor az egész pályát az érvényben levő *magyar vasútépítési és pályafenntartási előírások*, illetve a nagyvasúti, a földalatti gyorsvasúti (metró), az elővárosi vasúti, és közúti vasúti *tervezési irányelvek szerint* kell kiképezni, különleges többletkövetelmények nélkül.

Irodalomjegyzék

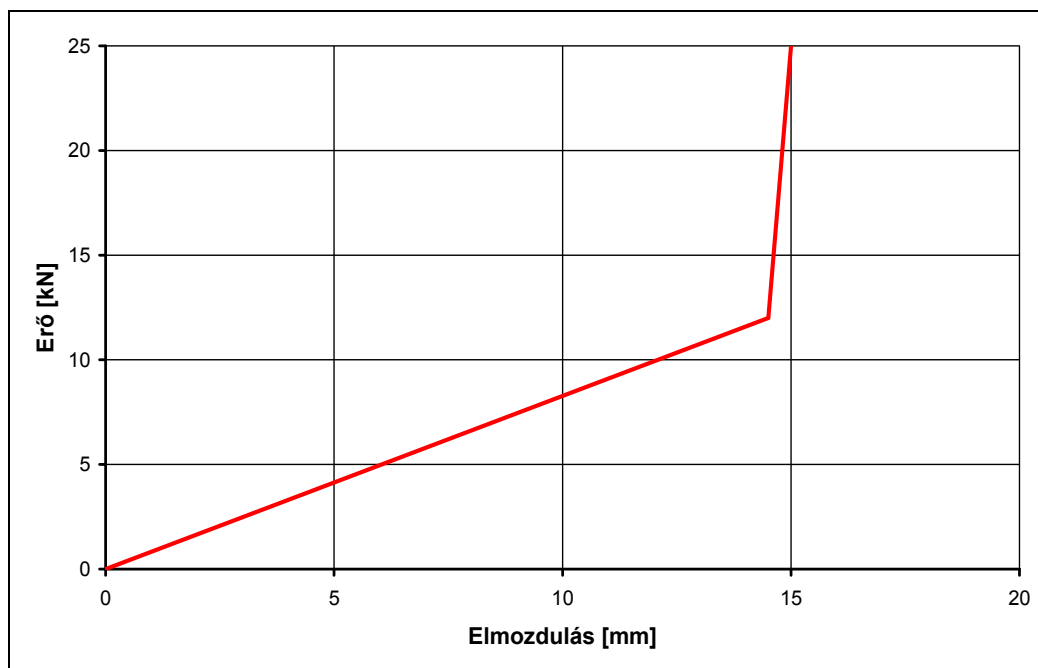
- „MŰSZAKI MEGFELELŐSÉGI VIZSGÁLAT ÉS IGAZOLÁS a VOSSLOH *Sk1-24* típusú szorítókegyellel szerelt, geo lemezes, osztott rendszerű sínleerősítéséről”, BME Út és Vasútépítési Tanszék, FAMÍLIA Bt., 2009;
- „MEGFELELŐSÉGI VIZSGÁLAT ÉS IGAZOLÁS a VOSSLOH 336 (*Sk1-12*) típusú sínleerősítési rendszer szorítókegyel-, és rugalmas közbetét tekintetében módosított változatával (VOSSLOH 336 / *Sk1-24*) kapcsolatban”, FAMÍLIA Bt., 2009. április 30.;

- „MŰSZAKI ALKALMASSÁGI BIZONYÍTVÁNY a VOSSLOH Rail Systems Kft. Skl-12 jelű szorítókengyeléről”,
 BME Út és Vasútépítési Tanszék, M.A.B. 8/2000;
 „Schienenbefestigungssystem für Rippenplatten – System KS 24” (Alátétlemezes sínleerősítési rendszer – KS 24 típusú rendszer), VOSSLOH Fastening Systems GmbH;
 „Schienenbefestigungssystem für Feste Fahrbahn – System 336 D / Feste Fahrbahn System 336 D mit Spannklammer Skl 24” (Szilárd rögzítésű vágányok sínleerősítési rendszere – 336 D típusú rendszer / 336 D típusú szilárd rögzítésű vágányrendszer Skl 24 jelű szorítókengyellel), VOSSLOH Fastening Systems GmbH.

Ábrák:



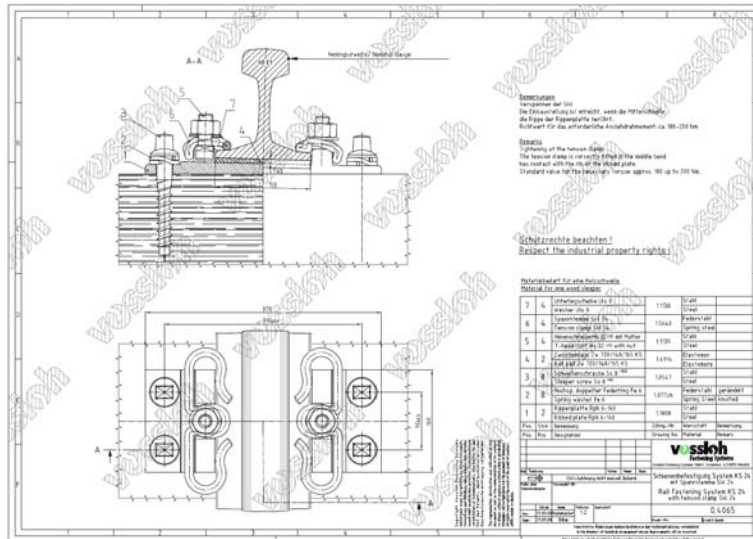
1. ábra
 Az Skl-12 típusú szorítókengyel



2. ábra
 Az Skl-12 típusú szorítókengyel rugó-karakterisztikája

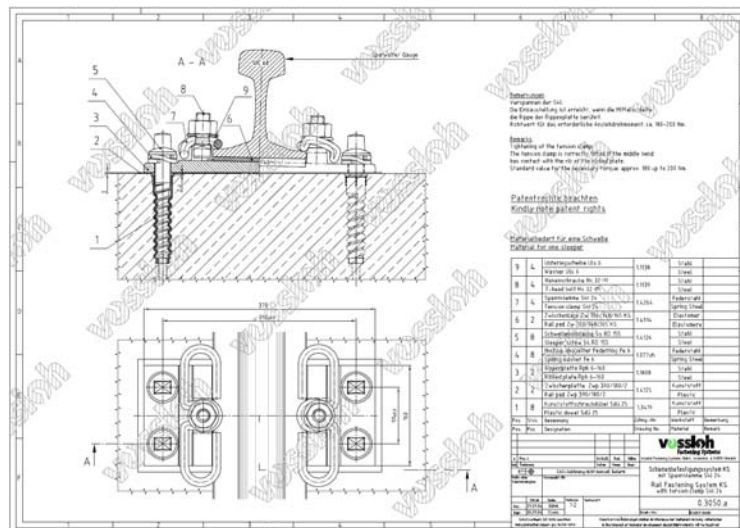
1. táblázat: Az Skl-24 jelű szorítókegyellel kialakított, KS 24 típusú sínleerősítés elemei

Sorszám	Darab	Megnevezés	1.1.1.1.1.1.1.1 Jelölés (német)	Anyag
1.	4	Műanyag betét	Sdü 25	Műanyag
2.	1	Közbetét	Zwp 390/180/2	Műanyag
3.	1	Bordás lemez	Rph 6-180	Acél
4.	4	Grower gyűrű	Fe 6	Rugóacél
5.	4	Síncsavar	Ss RD 155	Acél
6.	1	Közbetét	Zw 700/148/165 KS	Elastomer
7.	2	Szorítókegyel	Skl 24	Rugóacél
8.	2	Csavarszár (anyával)	Hs 32 - 55	Acél
9.	2	Alátét	ULS 6	Acél



7. ábra

Az Skl-24 jelű szorítókegyekkel felszerelt bordás, alátétlemezés sínleerősítés (német jele KS 24) összeállítási rajza faaljon



8. ábra

Az Skl-24 jelű szorítókegyekkel felszerelt bordás, alátétlemezés sínleerősítés (német jele KS 24) összeállítási rajza betonraljon

A Sapientia Tudományegyetem Penning típusú ionforrásra (SaPIG) alapuló ionnyaláb előállító rendszere

Sapientia University Penning Ion Source (SaPIG) and Beam Line System

Sursa de ioini de tip Penning a Universității Sapientia (SaPIG) și sistemul de fascicul de ioni

Dr. KENÉZ Lajos, PAPP Sándor, JAKAB-FARKAS László

Sapientia-EMTE, Marosvásárhelyi Műszaki és Humántudományok Kar
Villamosmérnöki tanszék, Marosvásárhely (Koronka), Segesvári út 1C, 540485
Tel.: 0265-208181, Fax: 0265 - 20 62 11 www.ms.sapientia.ro

ABSTRACT

The aim of this article is to present the ion beam equipment of the Sapientia University. This ion beam equipment was planted in our university in collaboration with the Tokyo Institute of Technology. It contains a Penning type ion source (named SaPIG), a vacuum chamber, extraction and beam transport system, a deflector magnet and a beam line to analyze the deflected ion beam. The article describes the working principles from plasma ignition to analyzed beam measurement.

REZUMAT

Articolul are ca scop prezentarea sistemului de producere de fasciculi de ioni al Universității Sapientia. Echipamentul de cercetare a fost instalat în cadrul universității în strânsă colaborare cu Tokyo Institute of Technology din Japonia. Aceasta conține o sursă de ioni de tip Penning (numit SaPIG), o cameră de vid, un sistem pentru extragerea și transportarea fascicolului de ioni, un magnet de deflecție precum și o linie de vid pentru detectarea și măsurarea fascicolului analizat. Articolul descrie principiile de funcționare pornind de la producerea plamei până la măsurarea curentului ionic analizat.

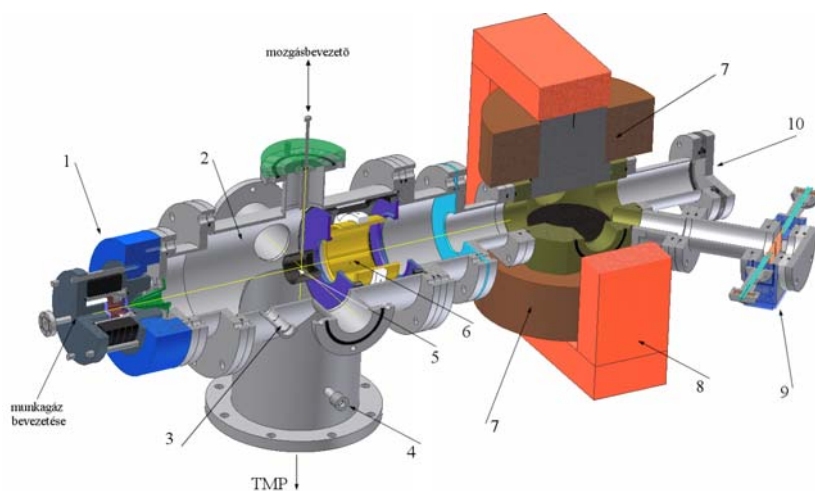
Kulcsszavak: ionforrás, plazma, kisülés, ionnyaláb, analizálás

1. Bevezetés. Az ionnyaláb előállító rendszer általános bemutatása

A Sapientia Tudományegyetem Marosvásárhelyi Műszaki és Humántudományok Kara, a Japán Tokyo Institute of Technology műszaki egyetemmel közösen egy fizikai kutatólaboratóriumot hozott létre Marosvásárhelyen. Az együttműködés keretében számos kutatási eszköz telepítésére került sor. Ezek közül a következőkben a Penning típusú ionforrást és az ionnyaláb kivonására, továbbítására és analizálására szolgáló vákuum-rendszert (1. ábra) mutatjuk be. A Penning típusú ionforrást néhány évtizede a fizikai kutatások és alkalmazások valamit egyéb mérnöki alkalmazások területén is megtaláljuk [1-4].

Az 1. ábrán szemléltetett kísérleti berendezés különböző típusú alacsony lefosztású, nagy intenzitású ionnyalábok előállítására alkalmas [5].

Ahhoz, hogy ionnyalábot állíthassunk elő, plazmát kell létrehozni. A plazma Földi körülmények közötti létrehozása és megtartása nem egyszerű. Kísérleti berendezésünkben két vákuum-szivattyút használunk, egy rotációs, ún. elő vákuum-szivattyút (FVP – fore vacuum pump) és egy turbó-molekuláris (TMP – turbo molecular pump) nagyvákuum szivattyúból álló rendszer segítségével 10^{-7} torr nagyságrendű nyomást állítunk elő. Az ionforrás üzemeltetésekor, amely munkagáz bevezetését is feltételezi, a rendszerben a munkanyomás általában két nagyságrenddel nagyobb. A stabil, reprodukálható működés biztosítása érdekében a kísérleti berendezések vákuum-rendszere folyamatosan kell működjön. Ehhez biztosítani kell azt, hogy áramkimaradás vagy egyéb problémák esetén a szivattyúk álljanak le, és az elő vákuum-szivattyúban lévő vákuumolaj ne juthasson be a turbó-molekuláris szivattyún keresztül a vákuumrendszerbe. Ilyen esetekben egy pneumatikus szelep segítségével az elő vákuum-szivattyút elválasztható a turbó-molekuláris szivattyútól, így megakadályozva a rendszer vákuumolajjal történő szennyezését.



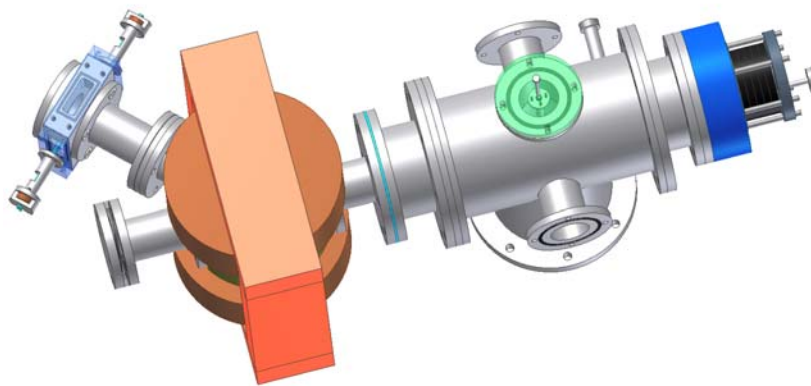
1. ábra

Ionnyaláb előállító rendszer. A kísérleti berendezés az ábrán jelzett alábbi összetevőkből áll:

1. Penning ionforrás, 2. Vákuum-kamra, 3. Ionizációs vákuum-mérő bevezetése, 4. Fellevegőző szelep, 5. Faraday csésze (árammérő), 6. Einzel-lencse (elektrosztatikus lencse), 7. Vasmagos tekercs, 8. Zárt mágneses kör,
9. 45°-os analizáló nyalábvég, 10. Egyenes nyalábvég.

Az ionnyaláb létrehozása a következő módon történik. Az (1) ionforrásban elektromos kisüléssel plazmát hozunk létre. A plazmába munkagázt vezetünk, melynek atomjai szintén ionizálódnak. Az ionizációs folyamatról bővebben a későbbiekben szólnunk. Az ionforrás egy elektromos szempontból szigetelő henger segítségével van a kamrához rögzítve. Az ionforrást elektromos szempontból pozitívabbá tesszük a kamrához képest, az így létrehozott elektromos térrel az előállított pozitív ionokat kivonhatjuk az ionforrás belsejéből. A kivont ionok nyaláb formájában haladnak tovább. Ez az ionnyaláb az ionok között fellépő taszító kölcsönhatások miatt széttartóvá válik. A nyaláb útjába helyezett, ún. Faraday csészével (5) összegyűjthetjük az ionokat és megmérhetjük az általuk létrehozott ionáramot. Megjegyezzük, hogy az ionáram mérése tulajdonképpen a fémfelületekre érkező pozitív töltéshordozók semlegesítéséhez szükséges elektronáram mérését jelenti! A Faraday csésze egy mozgatható tengelyre van szerelve és manuálisan kihúzható az ionnyaláb útjából. Ebben az esetben a széttartó nyaláb eljut az elektromos lencséhez (6).

Ez egy elektrosztatikus lencse, amely működését tekintve épp olyan hatással van az elektromosan töltött részecskékre, mint egy hagyományos optikai lencse a fénysugarakra. Megfelelő elektróda elrendezéssel és elektromos előfeszítéssel elérhetjük, hogy a széttartó ionnyalábot megfelelő helyre fókuszálva továbbítsuk. Az 1. ábrán látható elrendezésben ez az egyenes nyalábvég (10) vagy a 45°-os analizáló nyalábvég (9) árammérő lehet. Mindkét esetben a nyaláb áthalad a (7) és (8) vasmagos tekercsekből és zárt mágneses körből álló, 45°-ban eltérítő elektromágnesen. Változtatva az elektromágneses áramát, a tekercs mágneses terében körpályára kényszerülő ionok pályasugara úgy befolyásolható, hogy minden iontípust rendre a 45°-ban elhelyezett mérőpontra irányíthatunk. A későbbiekben ezt a tömböt (9) részletesen is bemutatjuk. A 2. ábra a kísérleti berendezés felülnézeti rajzát szemlélteti.



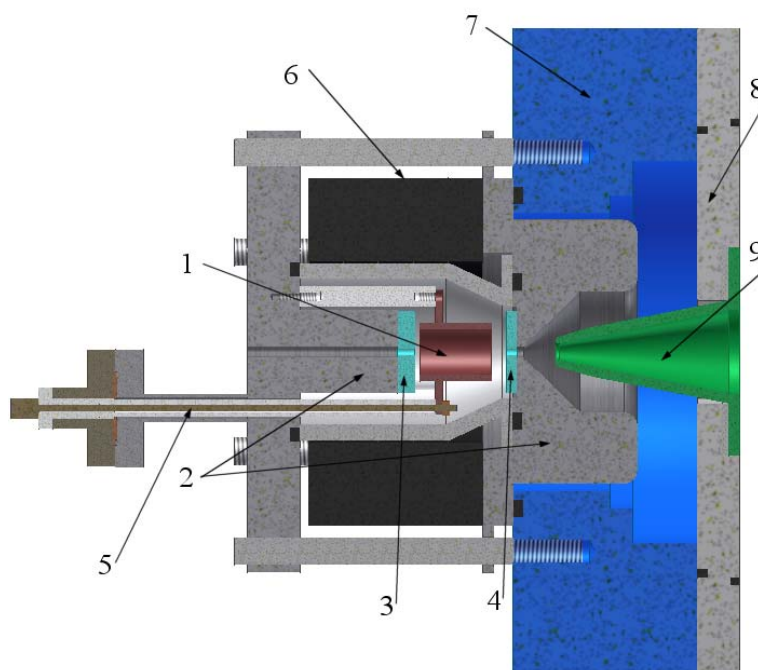
2. ábra

A kísérleti berendezés felülnézete.

2. A Penning ionforrás felépítése és működési elve

A Penning ionforrás (3. és 4. ábra) tulajdonképpen egy ionizációs vákuum-mérő továbbfejlesztett változata, melyet eredetileg a Philips gyár egyik mérnöke fejlesztett ki. Nevét is fejlesztőjéről kapta. Működését tekintve egy olyan eszköz, melyben szokványos elektromos ívkisülést hozunk létre egy speciálisan kialakított anód (1) és katód (2) között. Ezt az elektromos kisülést homogén mágneses térbe helyezzük a létrejövő plazma összetartásának érdekében. A felépítést komplexsége teszi az a tény, hogy a plazmát vákuumban hozzuk létre, a munkagáz bevezetését és a kisülés anódját tápláló elektródát pedig vákuumtömítéseken keresztül kell megvalósítsuk. A kisülés anódja henger alakú és az ionforrás közepén, annak szimmetriatengelyén helyezkedik el. A hengeren látható gallér az elektromos előfeszítéshez (5) szükséges geometriai feltételt biztosítja. A kisülés katódja tulajdonképpen két oldalról zárja az anód-hengert úgy, hogy az ábra bal oldalán lévő légrés 2 mm-el kisebb, mint a jobb oldalon látható légrés.

Ez azt jelenti, hogy a bal oldali légrésben jóval nagyobb elektromos térerősség alakul ki, mint a jobb oldalon ($|\vec{E}_1| > |\vec{E}_2|$), így az ívkisülés a bal oldalon már kisebb feszültségnél is létrejön. Természetesen nagyobb feszültség alkalmazásánál mindkét oldalon létrejön ívkisülés. Nagyon fontos az elektródák fent említett szerepének betartása. Mint minden plazmából, az elektromosan töltött részecskék próbálnak minél hamarabb rekombinálódni, vagy a fémfelületekre felfutni, és végérvényesen elveszni a plazmából. E két folyamatot valamilyen szinten meg kell gátolni ahhoz, hogy használható plazmát tartsunk össze. Egyrészt ehhez szükséges az axiális mágneses tér. A teret permanens mágnesből készült gyűrű alakú mágnesek hozzák létre (6), amelyeket a vákuum téren kívül helyezünk el. Ez a mágneses tér a plazma elektronjait (a Lorentz-erő hatására) körpályára, haladó mozgásuk által pedig, egy hengerre felcsavarodó körpályára kényszeríti. Ha a fennemlített elrendezést használjuk, a légrésekben olyan elektromos terek jönnek létre, amelyek a plazmából az előbb leírt mozgással távozni készülő elektronokra az anódtér közepe felé irányuló erővel hatnak. A mágneses tér hatása még egy szempontból igen fontos, mégpedig azért, mert a körpálya leírásakor megnő annak a valószínűsége, hogy semleges atommal vagy már létező ionnal lépjen kölcsönhatásba az elektron és újabb ionizációt hozzon létre. A plazmából elvesző elektronok és ionok egy része hasznos is lehet. Ennek érdekében a megfelelő részre olyan anyagokból készült elemeket kell elhelyezni, amelyek a töltéshordozókkal való ütközésekkor minél nagyobb számban bocsátanak ki másodlagos (szekunder) elektronokat. Ezek az elektronok az elektromos terek hatására a plazmába jutnak, növelve annak elektronsűrűségét. Ezt a bemutatott ionforrás esetében úgy érjük el, hogy a katódvégekre egy-egy alumíniumból készült korongot helyeztünk el (3. és 4.).

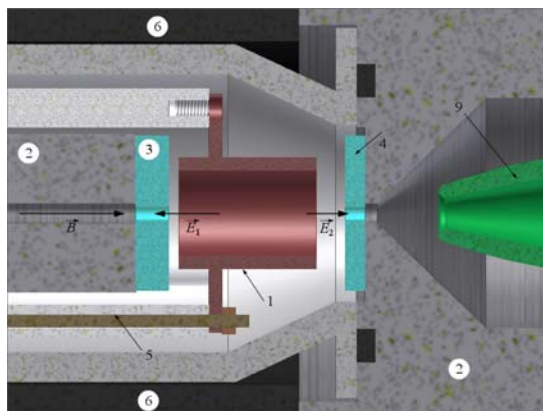


3. ábra

SaPIG – Ionforrás

1. Anód, 2. Katód, 3. és 4. Szekunder elektron emittáló Al korongok, 5. Anód-potenciál vákuum-bevezetése,
6. Axiális mágneses teret előállító permanens mágnes, 7. Elektromos szigetelés,
8. Kamrához csatlakoztató perem, 9. Kivonó elektróda.

A létrehozott ionokat a plazmából ki kell vonni ahhoz, hogy felhasználhatóvá váljanak. A kivonást elektrosztatikus úton végezzük. Az ionforrást elektromos szempontból szigetelve (7) a kamrához csatlakoztatjuk (8). A megfelelő elektromos térszerkezet kialakításának érdekében az ionforrás katódjával szemben egy kúp alakú elektródát (a továbbiakban kivonó elektróda, 9) helyezünk el. A kivonó elektróda a kamra elektromos potenciálján található. A kamra és a kisülés katódja elektromos szempontból olyan viszonyban vannak, hogy a köztük létrejövő elektromos tér a kilépő ionokat a kamra belseje felé vezesse. Ennek megfelelően a kamra a kisülés katódjához viszonyítva elektromos szempontból negatívabb. Ezen felül természetesen a kamra biztonsági okokból le van földelve.



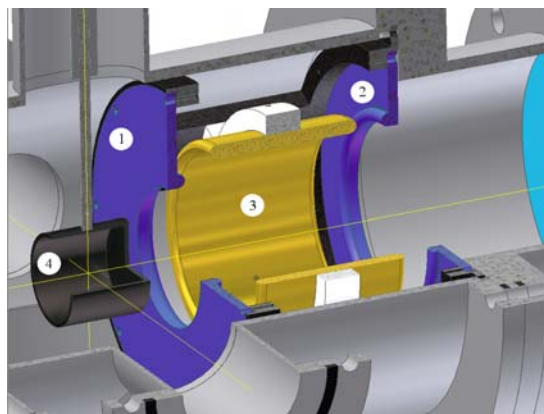
4. ábra

SaPIG – Ionforrás:

2. Katód, 3. és 4. Szekunder elektron emittáló Al korongok,
6. Axiális mágneses teret előállító permamens mágnes, 9. Kivonó elektróda.

3. Ionoptika

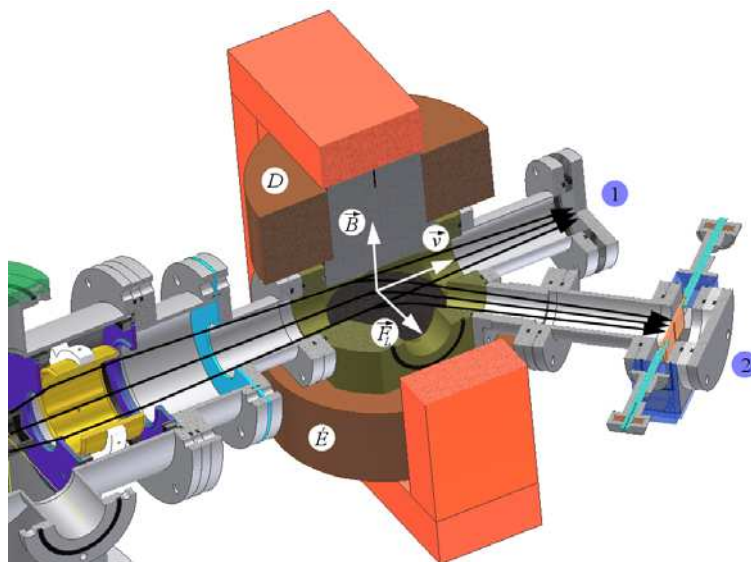
A berendezésben az ionoptikai rendszer egy Einzel-típusú elektrosztatikus lencséből áll (5. ábra). Az itt alkalmazott Einzel-lencse három elektródából áll, a két szélső elektróda (1) és (2) azonos potenciálon található, amely egyben a kamra potenciálja is, míg a középső, henger alakú elektróda (3) ezekhez képest pozitív potenciálon található. Mivel a középső elektróda és a két szélső elektróda között ugyanaz a feszültség, belépéskor az első elektródapár gyorsítja, majd a második elektródapár ugyanolyan mértékben lassítja az ionokat, így áthaladásuk során az Einzel-lencse nem gyorsítja és nem is fékezi az ionokat (nem változtatja meg az energiáját). Az 5. ábrán közelebbről szemügyre vehető a teljes ionáram mérésére alkalmas Faraday-csésze (4), amely szükség esetén betolható az ionnyaláb útjába, mérés után pedig eltávolítható az ionnyaláb útjából. A 6. ábra az Einzel-lencse fókuszáló hatását szemlélteti.



5. ábra

Einzel-lencse

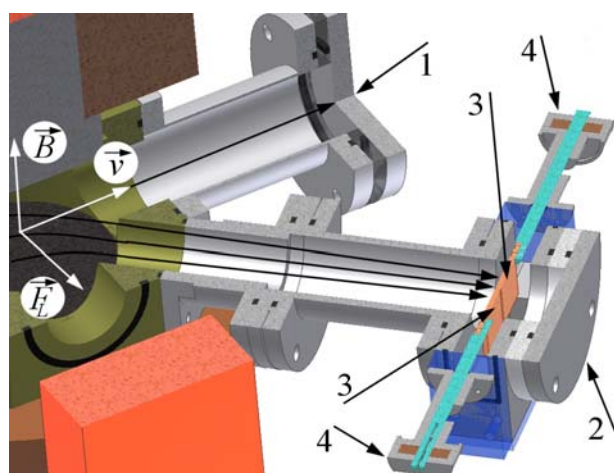
1. és 2. a lencse földelt elektródái, 3. a lencse pozitív elektródája, 4. Faraday-csésze



6. ábra

Az Einzel-lencse fókuszáló hatása.

Az ionok között fellépő taszító elektromos kölcsönhatások folytán, természetesen az ionforrás plazma-teréből kivont ionok széttartó nyalábot hoznak létre. Amennyiben nem használunk elektromos lencsét vagy lencserendszert, a nyaláb a kamra falára jut (amennyiben a kamra elektromosan szigetelve van a föltől, a kamra pozitív töltésre tesz szert, melyet lebegő potenciálnak nevezünk; ha a kamra le van földelve, a föld felől érkező elektronáram semlegesíti a pozitívan töltött ionokat, a kamra semleges marad). Ezt természetesen meg kell akadályozni ahhoz, hogy az ionnyalábot a felhasználás helyére juttassuk. Az elektromos lencsék átvitele nem 100%-os, mindenképpen fellépnek veszteségek. A veszteségek megfelelő mérőáramkörrel kimérhetők. Adott lencse geometria esetében a lencsére kapcsolt feszültség függvényében változtathatjuk a lencse fókusztávolságát, így befolyásolva a lencse átvitelét. Esetünkben az ionnyaláb a lencsén való leképezés után két helyre juthat. Az egyik a 6. ábra 1-el jelzett egyenes nyalábvégén található mérőpont, ahol a teljes ionáramot mérhetjük meg. Amennyiben a lencse előtt is mértünk már ionáramot, összehasonlíthatjuk (5. ábra 4-es Faraday-csésze) ezt a nyalábvégén mért értékkel, így meghatározhatjuk a lencse százalékos átvitelét különböző lencsefeszültségek esetében. A másik mérőpontra (6. ábra 2) a nyaláb az eltérítő mágnes használatakor jut. Ekkor a 6. ábrának megfelelően a nyalábot alkotó ionok a Lorentz-erő hatására körpályára kényszerülnek, majd elhagyva a mágneses teret, a 2-es mérőpont irányába haladnak. A mágneses térben való eltérítés az ionnyaláb szétválasztódásához vezet. Ezt a hatást analizálásnak nevezzük. Az analizált ionnyalábból kiválaszthatjuk az alkalmazáshoz megfelelő atomtípust és a kívánt töltésállapotot. Az alábbiakban összefüggésekkel is leírjuk a mágneses térben való nyalábszétválasztást.



7. ábra

Nyalábszétválasztó

1. mérőpont – egyenes nyalábvég, 2. mérőpont – analizált nyalábvég, 3. állítható rész határoló lemezei, 4. a lemezek mozgató mechanizmusai

4. Az ionnyaláb szétválasztása (nyalábanalizálás).

Mágneses térben az elektromosan töltött részecskékre hat a Lorentz-erő, melynek hatására körpályára kényszerülnek. Mivel a körpályán való mozgás gyorsuló, megjelenik a centrifugális tehetetlenségi erő is, a Lorentz-erő pedig a centripetális erő szerepét játssza. A körpálya e két erő egyensúlyának megfelelően alakul ki (1).

$$\vec{F}_L = -\vec{F}_{cf} \quad (1)$$

Skalárisan

$$qvB = \frac{mv^2}{r} \quad (2)$$

ahol, q az ion töltése, m a tömege és v a sebessége, B a mágneses tér indukciója és r a pálya sugara. A kialakuló pályát és a fenti adatokat a 8. ábrán szemléltetjük.

A (2) összefüggésben szereplő sebességre az ionok a kivonó feszültség gyorsító hatása révén tesznek szert. Az ionok sebességét a (3) energiaegyenletből határozhatjuk meg.

$$qU_{kiv.} = \frac{mv^2}{2} \quad (3)$$

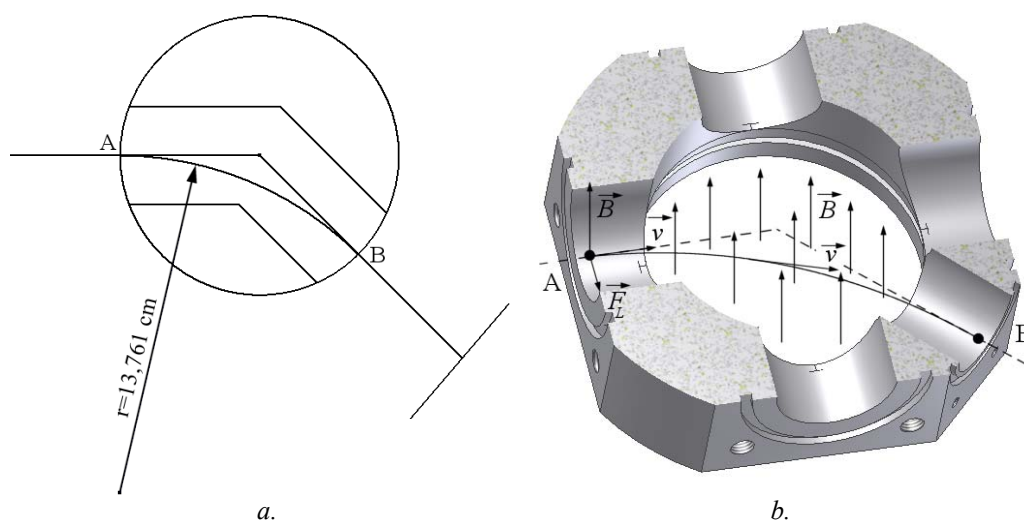
Kifejezzük a (3) összefüggésből az ionok sebességét, majd behelyettesítjük a (2) egyenletbe.

Figyelembe véve, hogy az ionok fajlagos töltése (q_i^f) a (4) összefüggéssel definiált,

$$q_i^f = \frac{q}{m} \quad (4)$$

a pályasugár az (5) formában adható meg.

$$r = \frac{\sqrt{2U_{kiv.}}}{B\sqrt{q_i^f}} \quad (5)$$

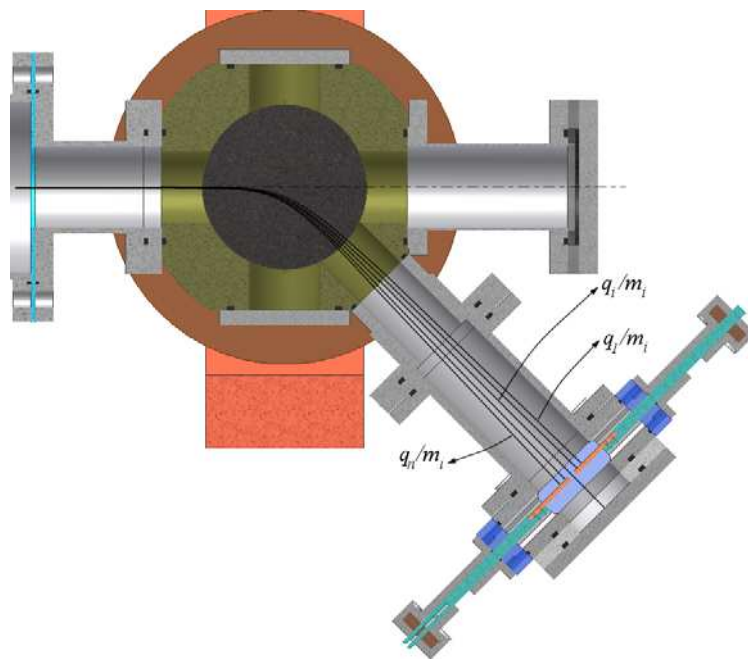


8. ábra
Ionpálya

A 8.a és b ábrákon látható az eltérítő mágnes felső és alsó tekercseinek vasmagja közötti légrést kialakító darab metszete. Ezen a légrést keresztül közel homogén mágneses térben halad át az ionnyaláb. Az ábrákon látható A pont az ionforrás felőli oldal, a B pont pedig az árammérő felőli oldal. A mágnes geometriája úgy van kialakítva, hogy az eltérített ionok $r = 13,761 \text{ cm}$ sugarú köríven kell haladjanak ahhoz, hogy a 7. ábra 2-es nyalábvégén található árammérő ponthoz jussanak. Mivel az ionforrásból származó ionnyaláb több atomtípus különböző lefosztású ionjait tartalmazza, belátható, hogy az eltérítő mágnes áramát megfelelőképpen kell beállítani ahhoz, hogy egy adott fajlagos töltéssel rendelkező iont juttathassunk el a

felhasználási ponthoz. Ezt a feladatot végezhetjük a tekercs áramforrásának manuális kezelésével, vagy pedig számítógép segítségével egy előírt módon.

Az (5) összefüggés segítségével könnyedén lehet szemléltetni, hogy milyen módon választódik szét a mágneses térben a beérkező komplex összetételű ionnyaláb. Az alábbiakban egy kicsit egyszerűsítünk és feltételezni fogjuk, hogy a mágneses tér teljesen homogén és az ionnyaláb pontosan a rendszer szimmetriatengelyén mozog. Itt főleg a második feltételezés jelent komolyabb eltérést a valósághoz képest, mert amint azt a 6. és 7. ábrákon bemutattuk, az ionnyaláb divergens (széttartó). A következtetéseink viszont érvényesek azokra az ionokra is, amelyek más, az optikai tengellyel valamilyen szöget bezáró irány mentén érkeznek az eltérítő mágneses térbe. Az egyszerűsített feltételeknek megfelelő esetet a 9. ábra szemlélteti.



9. ábra
Nyalábeltérítés

Az (5) összefüggésből állandó mágneses tér esetében az következik, hogy a nagyobb fajlagos töltéssel rendelkező ionok kisebb sugarú pályán térülnek el, mint a kisebb fajlagos töltésű ionok. Ezt az esetet szemlélteti a 9. ábra, ahol m_i az ionnyalábban található egyik atomtípusra vonatkozik (lehet az H, C, N vagy egyebek), melynek n elektronja lehet, és így töltésállapotai is 1-től n -ig fordulhatnak elő az ionnyalábban. Ha tekintetbe vesszük az ionnyaláb komplex összetételét is, ugyancsak ebből az összefüggésből következik az is, hogy az analizáló mágnes áramának, vagyis az eltérítő mágneses tér indukciójának növelésekor, a geometriából adódó r sugarú pályán először a kisebb tömegű de azonos töltésű ionok jelennek meg, majd utána a nagyobb tömegűek.

5. Az analizáló mágnes indukciójának meghatározása

Az analizáló mágnes keresztmetszeti rajzát a 10. ábra mutatja be. Az Ampère-gerjesztési törvényből kiindulva (6),

$$\int_{\Gamma} \vec{H} d\vec{l} = NI \quad (6)$$

ahol I a tekercs meneteiben folyó áram, és felhasználva, hogy a különböző anyagi minőségű közegek elválasztási felületén (A és B) a mágneses indukció normális komponense folytonosan megy át (7),

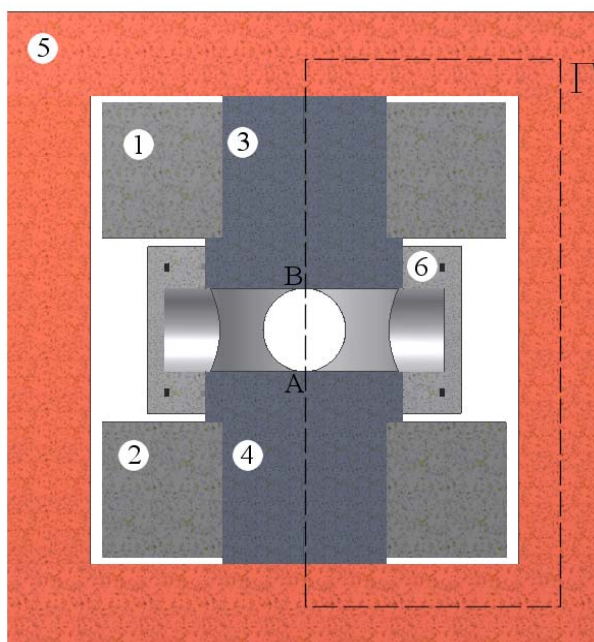
$$\mu_{Fe} H_{Fe} = \mu_0 H_{\delta} \quad (7)$$

az adott geometriájú tekercs esetében a mágneses indukció a tekercs szimmetriatengelyén a (8) összefüggéssel adható meg.

$$B = \frac{\mu_0 N}{\delta} I \quad (8)$$

Az (5) összefüggéssel kombinálva a (8) összefüggést, meghatározhatjuk azt, hogy különböző tekercs-áramok mellett, milyen fajlagos töltésű ion fog az adott r sugarú pályán eltérülni. Amennyiben a 9. ábrán látható rést elég kicsire választjuk meg, az árammérő csak ezt a bizonyos iont gyűjti össze.

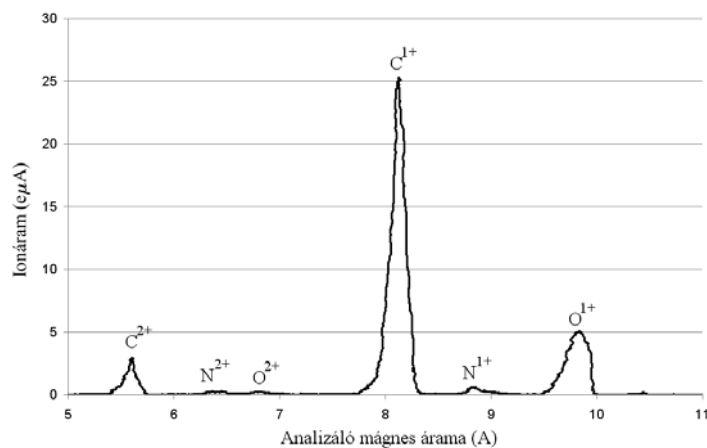
$$I = \frac{\sqrt{2U_{kiv.}}}{\left(\frac{\mu_0 Nr}{\delta}\right) \cdot \sqrt{q_i^f}} = \frac{konst.}{\sqrt{q_i^f}} \quad (9)$$



10. ábra

1-2. Tekercsek, 3-4. Vasmagok, 5. A mágneses kör vas elemei,
6. A vákuumrendszer analizáló mágnes eleme

Mivel a mágneses tér és az eltérítési feltételek meghatározásánál közelítéseket végeztük, az általunk meghatározott értékek és a mért értékek 10%-os eltérést mutattak. Viszont a korrekciós faktor bevezetésével a fentiekben bemutatott modellel azonosíthattuk az analizált ionnyalámban megjelenő csúcsokat. Egy ilyen spektrumot mutat be a 11. ábra.



11. ábra

Nyalábspektrum

A továbbiakban számos fizikai kísérlet elvégzésére nyílik lehetőségünk. Azonban ezek mellett nagyon sok feladat vár mérnök kollégákra és végzős diákokra, akik az analizált ionnyaláb mérésének számítógépes megvalósításán, az ionspektrumban megtalálható ioncsúcsok automatikus azonosításán, vagy az ionforrásnak mérésekből származó vagy előírt feltételeken alapuló szabályozásán dolgozhatnak.

6. Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönetet mondanak Toshiyuki Hattori professzornak és ing. Osváth Jenőnek az „International Physics House – „Hattori” Research Laboratory for Scientific and Technological Cooperation” laboratóriumának létrejöttéért tett fáradozásaiért.

7. Hivatkozások

- [1] High-Current Pulsed Vacuum-Arc Evaporator for Surface-Alloying Technologies, Popov SA, Proskurovsky DI, Pryadko EL, et al., IEEE Transactions On Plasma Science Volume: 37 Issue: 8 Special Issue: Part 1 Sp. Iss. SI Pages: 1504-1510 Part: Part 1 Sp. Iss. SI Published: AUG 2009
- [2] Development of compact size penning ion source for compact neutron generator, Das BK, Shyam A, Review of Scientific Instruments Volume: 79 Issue: 12 Article Number: 123305 Published: DEC 2008
- [3] Design parameter investigation of a cold-cathode Penning ion source for general laboratory applications, Rovey JL, Plasma Sources Science & Technology Volume: 17 Issue: 3 Article Number: 035009 Published: AUG 2008
- [4] Effect of Resonant Microwave-Power on a Penning Ionization Gauge Ion-Source, Brown Ig, Galvin Je, Gavin Bf, Et Al., Review Of Scientific Instruments Volume: 56 Issue: 10 Pages: 1894-1896 Published: 1985
- [5] B. Wolf, Handbook of Ion Sources, CRC Press, Inc. 1995

A pályatorzió vizsgálata szinuszos átmeneti íveknél

Torsion of the Sinusoidal Curve

Torsiunea curbei de racordare sinusoidală

Dr. KÖLLŐ Gábor¹, Dr. HERMAN Sándor²,
Dr. MOGA Petru¹, GUȚIU Ștefan¹

¹Kolozsvári Műszaki Egyetem

²Temesvári Műszaki Egyetem

Abstract

In this paper the torsion of the junction sinusoidal curves to determine the maximum torsion values is analyzed.

Összefoglalás

Ebben a tanulmányban a vasúti pályánál alkalmazott szinuszos átmeneti ív torzióját vizsgáltuk, és megállapítottuk azokat a pozíciókat amelyekben a kéttengelyű járművek torziója maximális.

Kulcsszavak: átmeneti ív, torzió, térgörbe.

A nagysebességű vasúti pályák tervezésénél az átmeneti ív hosszát (L) a másodrendű gyorsulásvektor \bar{a}_{II} modulusának a korlátozásából kapjuk.

A másodrendű gyorsulásvektor nagyságának a meghatározásakor ismernünk kell a $T(m^{-1})$ pályatorzió értékét.

$$|\bar{a}_{II}| \leq a_{II\text{ meg}} \quad (1)$$

$$\bar{a}_{II} = v^3 \cdot c^2 \cdot \bar{\tau} + \left(3 \cdot a_{\tau} \cdot c + v^3 \frac{dc}{dl} \right) \bar{v} + v^3 \cdot c \cdot T \cdot \bar{\beta} \quad (2)$$

(v –állandó, a_{τ} –állandó)

A $a_{II\text{ meg}}$ értékét a különböző geometriáknál a görbületváltozás $\left(\frac{dc}{dl}\right)$ jellegének a függvényében választjuk ki.

- folytonos $\left(\frac{dc}{dl}\right)$ függvény esetében $a_{II\text{ meg}} = 0,5 \text{ m/s}^3$
- töréses $\left(\frac{dc}{dl}\right)$ függvény esetében $a_{II\text{ meg}} = 0,4 \text{ m/s}^3$
- szakadós $\left(\frac{dc}{dl}\right)$ függvény esetében $a_{II\text{ meg}} = 0,3 \text{ m/s}^3$
- egyenes és körív csatlakozásánál $a_{II\text{ meg}} = 0,2 \text{ m/s}^3$

A pályatorzió a binormális egységvektor (β) irányának a változását méri és számszerűen jellemzi a vizsgált pontokban a térgörbe síkgörbétől való eltérését.

A torzió előjeles mennyiség, előjelét pozitívnak értelmezzük, ha az $\vec{r}', \vec{r}'', \vec{r}'''$ vektorok jobb sodrású rendszert alkotnak.

A pályatorziót a következő összefüggéssel (3) határozzuk meg:

$$T = \frac{\vec{r}' \cdot \vec{r}'' \cdot \vec{r}'''}{c^2} = \frac{\begin{vmatrix} x' & y' & z' \\ x'' & y'' & z'' \\ x''' & y''' & z''' \end{vmatrix}}{c^2} \quad (3)$$

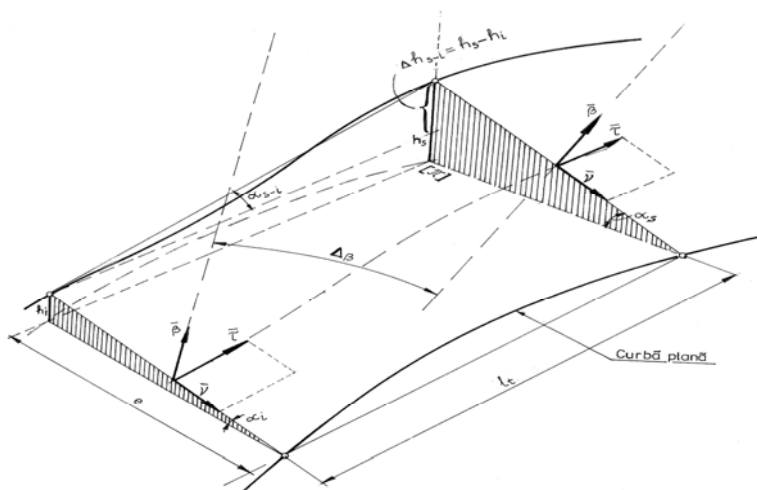
A pályatorzió meghatározásakor a következőkben a térgörbe görbületét az (x,y) síkú görbülettel helyettesítjük, mivel az így elkövetett hiba gyakorlati szempontból elhanyagolható.

Eddig az átmeneti ív pályatorzióit az átmeneti ív egy-egy pontjában határozták meg, kiválasztva azt a pontot, ahol a torzió a legnagyobb.

Figyelembe véve a vasúti járművek szerkezetét fontos, lenne a pályatorzió meghatározása egy bizonyos szakasz (tengelytávolság) végpontjain.

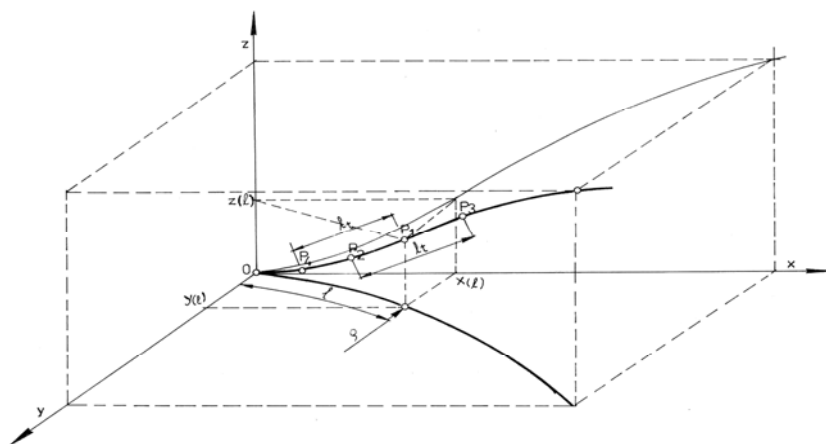
Így képet kaphatnánk, hogy egy vasúti jármű az átmeneti ívben való haladáskor hol lesz kitéve a legnagyobb csavarónyomatéknak.

Az l_1 hosszúságon a β helyzetvektorok által meghatározott irányok $\Delta\beta$ szöget alkotnak. (1. ábra).



1. ábra

Éppen ezért a következőkben a 2. ábra szerint meghatározzuk a pályatorziót az átmeneti ív négy pontjában (P_1, P_2, P_3, P_4)



2. ábra

$$P_1\left(l = \frac{L}{2}\right) \quad P_2\left(l = \frac{L}{2} - l_t\right) \quad P_3\left(l = \frac{L}{2} + \frac{l_t}{2}\right) \quad P_4\left(l = \frac{L}{2} - l_t\right)$$

Így a tengelytávolság a P_1P_4 vagy P_2P_3 pontok által meghatározott távolság lesz.

A következőkben a szinuszos átmeneti ív torzióját számítjuk ki a három megadott pontban. Azért választottuk a szinuszos átmeneti ívet, mivel ez a térgörbe elégíti ki mind az 5 feltétlet amit egy átmeneti ív ki kell elégítsen.

A szinuszos átmeneti ív vektoriális egyenlete:

$$\vec{r}(l) = \vec{li} + \left[\frac{l^3}{6LR} - \frac{L}{4R\pi^2} \left(l - \frac{L}{2\pi} \sin \frac{2\pi}{L} l \right) \right] \vec{j} + \left[\frac{hl}{2L} - \frac{h}{4\pi} \sin \frac{2\pi}{L} l \right] \vec{k} \quad (4)$$

$$\vec{r}'(l) \cdot \vec{r}''(l) \cdot \vec{r}'''(l) = \frac{2\pi^2 hl}{RL^4} \cdot \cos \frac{2\pi}{L} l - \frac{\pi h}{RL^3} \sin \frac{2\pi}{L} l \quad (5)$$

$$T = \frac{\vec{r}' \cdot \vec{r}'' \cdot \vec{r}'''}{c^2} = \frac{\frac{2\pi^2 h R l}{L^4} \cdot \cos \frac{2\pi}{L} l - \frac{\pi h R}{L^3} \sin \frac{2\pi}{L} l}{\left(\frac{l}{L} - \frac{1}{2\pi} \sin \frac{2\pi}{L} l \right)^2} \quad (6)$$

Ahol: h = a terhelés a körívben
 L = az átmeneti ív hossza
 R = a körív sugara

A pályatorzió a P_i pontokban a következő képletekkel számítható:

$$P_1(l = 0.5L) \quad T(0.5L) = -\frac{4\pi^2 h R}{L^3} \quad (7)$$

$$P_2(l = 0.5(L - l_t)) \quad T[0.5(L - l_t)] = \frac{\frac{\pi^2 h R (L - l_t)}{L^4} \cos \frac{\pi}{L} (L - l_t) - \frac{\pi h R}{L^3} \sin \frac{\pi}{L} (L - l_t)}{\left[0.5 \left(1 - \frac{l_t}{L} \right) - \frac{1}{2\pi} \sin \frac{\pi}{L} (L - l_t) \right]^2} \quad (8)$$

$$P_3(l = 0.5(L + l_t)) \quad T[0.5(L + l_t)] = \frac{\frac{\pi^2 h R (L + l_t)}{L^4} \cos \frac{\pi}{L} (L + l_t) - \frac{\pi h R}{L^3} \sin \frac{\pi}{L} (L + l_t)}{\left[0.5 \left(1 + \frac{l_t}{L} \right) - \frac{1}{2\pi} \sin \frac{\pi}{L} (L + l_t) \right]^2} \quad (9)$$

$$P_4\left(l = \frac{L}{2} - l_t\right) \quad T\left(\frac{L}{2} - l_t\right) = \frac{\frac{2\pi^2 h R (0.5L - l_t)}{L^4} \cos \frac{2\pi}{L} (0.5L - l_t) - \frac{\pi h R}{L^3} \sin \frac{2\pi}{L} (0.5L - l_t)}{\left[\frac{0.5L - l_t}{L} - \frac{1}{2\pi} \sin \frac{2\pi}{L} (0.5L - l_t) \right]^2} \quad (10)$$

Szám példa:

$L=281\text{m}$

$R=1300\text{m}$

$h=0,133\text{m}$

$l_t=17,00\text{m}$

$P_1(140,5)$

$P_2(132)$

$P_3(149)$

$P_4(123,5)$

1. táblázat

T	P	P₄	P₂	P₁	P₃
	T(m⁻¹)	-0,00049	-0,000391	-0,000307	-0,00024

A pályatorziót a négy pontban az 1. táblázatban foglaltuk össze.

A torziók közötti különbség P₁ és P₄ pontok között a legnagyobb: 0,000183 m⁻¹. A P₂ és P₃ pontok között a torziók különbsége 0,000051 m⁻¹.

Tehát egy kéttengelyű (17m tengelytávolságú) jármű legkritikusabb helyzete egy szinuszos átmeneti íven akkor következik be, ha a tengelyek a P₁ illetve a P₄ pontokban helyezkednek el. Ebben a pozícióban lesz a jármű a legnagyobb csavarónyomatéknak kitéve.

Összefoglalás

Ebben a rövid tanulmányban a vasúti pályánál alkalmazott szinuszos átmeneti ív torzióját vizsgáltuk és megállapítottuk azokat a pozíciókat amelyekben egy kéttengelyű jármű torziója maximális.

Felhasznált irodalom

- [1.] Köllő G., Nechita M., Suprastructuri de ferata pentru viteze mari, Ed. UTC-N 1994.
- [2.] Megyeri Jenő, Vasúti vágánygeometria, Műszaki Könyvkiadó, Budapest 1978.
- [3.] Jean Alias, La voie ferrée, Editions Eyrolles, Paris, 1977.

Emberi eredetű légszennyezők I. A földi felmelegedés fő okáról

Human Originated Atmospheric Pollutants I. About the Principal Cause of Global Warming

Poluanți atmosferici de origine umană I. Despre cauza principală a încălzirii globale

MUZSNAY Csaba

Ny. egyetemi előadótanár, Babeş-Bolyai Tudományegyetem,
Kolozsvár, Arany J. u. 11/113, cmuzsnay@chem.ubbcluj.ro, telefon 0264-484970

Abstract

The study of special literature certify the very high light absorbance and greenhouse effect of aqueous vapour from atmosphere. Considering the industrial revolution followed by torrents of steam generators, one has to reckon with continually increasing of greenhouse effect.

Rezumat

Literatura de specialitate scoate în evidență absorbția de lumină și efectul de seră deosebit de mare a aburii de apă din atmosferă. Considerând revoluția industrială urmată de avalanșa generatorilor de apă, se poate aștepta la mărirea continuă a efectului de seră. Este de oprit această tendință.

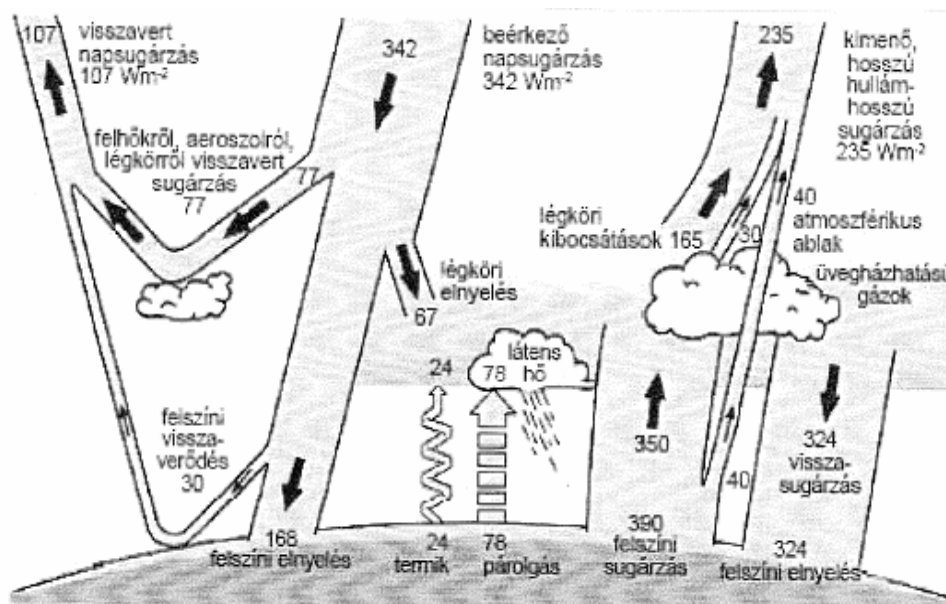
Összefoglaló

A légkör összetevői között a vízmolekula energiaelnyelése a legnagyobb. Az utóbbi 300 évben állandóan nő az emberiség létszáma és a tevékenységeiből eredő vízgőz mennyisége, mely az üvegházhatás fokozódásában nyilvánul meg. A légkörbe átmenetileg bekerülő többlet vízgőz és a keletkező különböző vízklaszterek nagy mennyisége további megnövekedett energiaelnyelést okozhat. A képződött klaszterek szinképének elméleti vizsgálata is a jövőben fontos feladattá válhat. A többlet víznek más része függőleges áramlás révén felhőképzésben vesz részt és továbbítja a vizet esetleg éppen az Északi-sark felé. A vékony rétegben kondenzálódott vízgőz a későbbiekben beeső, vagy kibocsátott sugarak révén elpárolog és újabb energia átadási folyamatban vehet részt.

Kulcsszavak: földi légkör, üvegházhatás, napsugár elnyelődés és visszaverődés, a vízgőz nagy fényelnyelő képessége, üvegházhatás, emberi tevékenység generálta vízgőz fajtái, vízgőz kivonás

Néhány általános megállapítás a légkör hőháztartásáról

Ma már általánosan elfogadott, hogy az ipari forradalom óta tapasztalt, egész Földre vonatkoztatott felmelegedést főleg a légkörben előforduló hőt elnyelő gázok okozzák, melyek mennyisége nem túl nagy, de állandó növekedést mutat. Az egyes gázok valós légköri előfordulása egyedi forgatókönyvet követ. Az emberi tevékenység által állandóan növelt üvegházhatás komoly ellenőrzési láncba került, de nagyon sok helyi adat riasztó jelzésnek tekinthető a jövőbeni felmelegedési kilátásokat illetően.



1. ábra

A Föld hőháztartásának [2] az IPCC szerinti felbontása összetevőire

Elmondható, hogy a földi élet állapota, fennmaradása és fejlődése szempontjából a Föld légkörének összetétele és ennek esetleges változása rendkívüli jelentőséggel bír. A környezetvédelem elkötelezettjei a rendkívül bonyolult jelenségek tényalapú értelmezése mellett tévhiteken alapuló következtetéseket is megfogalmazznak, és néhányat ezek közül tabuként kezelnek. Elsősorban a légkörben előforduló széndioxid és vízgőz szerepéről alkotott képet tekintik végérvényesnek. Az ipari forradalom óta észlelt fokozatos felmelegedést szinte kizárólag a CO₂ növekvő töménységével magyarázzák, semmibe véve az emberi tevékenységek által légkörbe juttatott vízgőz mind nagyobb mennyiségét és annak felmelegedést okozó hatását, azt a benyomást keltve, hogy modellezések eredményeként maradéktalanul megértették ezen összetevők üvegházhatását. Jelen dolgozat az emberi tevékenység eredményeként előállított vízgőz légköri felmelegedést okozó hatását hivatott tisztázni.

Arrheniusnak a 19. század végén megjelent közleményével [1] kezdetét vette az a ma is tartó modellező tevékenység, amelynek segítségével már több mint százöt évvel ezelőtt a Föld légkörében végbemenő sugárzási, kémiai, biológiai, embertani, fizikai és áramlási folyamatokat. A Föld hőháztartásának, mint energiamérlegnek vizsgálata többváltozós függésrendszer makroszkópikus felvázolását jelenti* (1. ábra), a helyes értelmezés viszont mikroszkópikus megközelítéseket is igényel. A Föld felszínének hőmérsékletét 99.9%-ban a napfény légkörbe való behatolása és ezzel, valamint a litoszférával, hidroszférával, krioszférával és a bioszférával való kölcsönhatása okozza†.

A légkör többréteges szerkezetű. A szférákat pauszák különítik el egymástól‡. Az elektromágneses sugárzást szokás jól elkülöníthető tartományokra felosztani a sugárzási energiák (hullámszám - ν , hullámhossz - λ , rezgésszám - ν) és ahhoz kapcsolódó atomi, molekuláris folyamatok alapján. A skála a rendkívül kis energi-

* Ismeretes az IPCC (International Panel on Climate Change) által készített részletes hőháztartás felbontás összetevőikre: [2] és (1. ábra)

† A felszíni környezet energiaforrásai a napsugárzás, a Föld belső hője, az árapály-energia ($5,5 \times 10^{19}$ J/év), valamint az emberiség által széntartalmú üzemanyagok elégetése által előállított, antropogén energia ($\sim 2,8 \times 10^{20}$ J/év). A Földet érő napsugárzás mennyisége $5,5 \times 10^{24}$ J/év. A Földnek mint nem tükröző felületnek a visszaverő képessége (albedója) átlagosan 30%, ezért a felszínre érő sugárzás évente $3,8 \times 10^{24}$ J/év, illetve a felszín sugárterhelése 235 W/m^2 . A Föld belsejéből, tüzhányók és más hőszugárzás révén, érkező hő kb. 10^{21} J/év, azaz $6,3 \times 10^{-2} \text{ W/m}^2$, mely legalább három nagyságrenddel kisebb a Földön kívüli forrásból eredőnél. Az emberiség fosszilis tüzelőanyagokból nyert energiája négy nagyságrenddel kisebb a napsugárzás által biztosítottnál, s mint ilyen teljesen elhanyagolhatónak tűnhetne. Alapos vizsgálatok alapján viszont ezen energiatermelés során képződött gázhalmazállapotú termékek a légkörben, mint üvegházhatású gázok, kölcsönhatásba lépnek a sugárzó energiákkal és Földünk felmelegedését okozzák.

‡ A Földtől felfelé haladva, a következő rétegeket különböztetjük meg: **Troposzféra** (0-12 km-es magasságban helyezkedik el) Tropopauza (megközelítőleg 12 km-es magasságban) **Sztratoszféra vagy ozonoszféra** (12-50 km-es magasságban) Sztratopauza (megközelítőleg 50 km-es magasságban) **Mezoszféra** (50-85 km-es magasságban) Mezopauza (megközelítőleg 85 km-es magasságban) **Termoszféra** (85-1000 km-es magasságban) Termopauza (megközelítőleg 1000 km-es magasságban) **Exoszféra** (1000 km feletti rétegek)

ájú rádiófrekvenciás (RF) tartománytól a mikrohullámú (MW), infravörös (IR), látható és ultraibolya (UV) tartományon át a rendkívül nagy energiájú röntgen-, illetve gamma-sugártartományig terjed[§].

A légkör összetétele. Az üvegházhatás molekuláris megközelítése

A sugárzási egyensúly megértéséhez mindkét sugárzási tartományban (a nagyobb és kisebb energiájúban) pontos és kiterjedt információval kell rendelkezni minden lehetséges sugárzó és nem sugárzó folyamattal kapcsolatosan [2a és 2b].

A légkörben nagyon sokféle gáz található, legtöbb közülük csak nagyon kis töménységben. A légkör eredendően 9 gázt és egy gőzt tartalmaz, ezek előfordulásuk csökkenő sorrendjében a következők: N₂, O₂, Ar, H₂O, CO₂, Ne, H₂, He, Kr, Xe. Kis töménységben állandó és változó összetételű gázok, cseppfolyós és szilárd anyagok fordulhatnak elő, ez utóbbiak az aeroszók, melyek gyengítik a Föld felszínére érkező sugárzást. A troposzférában a légkör összetétele egy adott magasságon állandó. A víz ebből a szempontból kivételt képez^{**}.

A gázokat csoportosíthatjuk: a légkörben való tartózkodási idejük, mennyiségük és térfogaton belüli arányuk szerint is. Az állandó gázoknak a mennyisége hosszú távon változatlan marad. A változó gázok kis mennyiségük ellenére igen fontos szerepet játszanak bizonyos légköri folyamatok kialakításában (pl. ózon).

A Föld, de általában a bolygók légkörében többnyire a kis méretű, és egyszerű szerkezetűnek tekintett molekulák a meghatározó szerep. Mivel a nagyobb méretű és bonyolultabb szerkezetű molekulák legfeljebb nyomokban találhatók, a légkör energetikai viszonyainak alakításában nem jutnak szerephez. Kvantumkémiái számítások szerint, valamint molekulaszpektroszkópiai mérésekre támaszkodva, az egyatomos nemes gázok és a földi légkört szinte teljes egészében kitevő szimmetrikus kétatomos molekulák – N₂ és O₂ – csak elektron-gerjesztés kapcsán képesek az elektromágneses sugárzással számottevő kölcsönhatásra^{††}, így a Föld felszínéről kilépő kis energiájú sugárzás elnyelése szempontjából teljes mértékben elhanyagolhatóak. A légkörbe belépő sugárzás elnyelésében a nitrogén gyakorlatilag semmilyen szerepet nem játszik, de a bonyolultabb elektron-szerkezettel rendelkező oxigén mintegy 2%-ban felelős. A Föld légkörébe érkező ibolyántúli sugárzás ($\lambda > 250$ nm) az oxigén molekulák egy részét ózonná (O₃) alakítja, létrehozva a Földünket körülvevő, védelmet nyújtó ózonpajzsot.

A háromatomos molekulák különleges szerepe a légkör hőháztartásában

Elsősorban az O₃, CO₂ és H₂O (3 háromatomos molekula) fényelnyelését kell megvizsgálni.

Az **ózon** a felső levegőrétegek alkotórésze. A sztratoszféra középső részén (20-35 km magasságban) éri el legnagyobb töménységét. Háromszög alakú molekulaként könnyen lép kölcsönhatásba a napfény különböző energiájú fotonjaival. Elnyeli az ibolyántúli sugárzást, s ezzel megvédi a bioszférát a napfény káros összetevőitől. Üvegházhatása is van, visszatartva a Föld felületéről kibocsátott hősugarak egy részét. Tekintettel oxidáló jellegére, a redukáló sajátságú gázok (NO) elbontják, az atomos Cl és a halogénezett szénhidrogének lebomlását katalizálják. Mindezek az O₃-réteg létét veszélyeztethetik, vagy vastagságát csökkenthetik.

Jöllehet a lineáris **széndioxid** molekula alapállapotban nem poláris, egyes rezgései során azonban polárisrá és így alkalmassá válik a sugárzásokkal való kölcsönhatásokra. Elsősorban a Földről visszasugárzott energiákat nyeli el. A rezervoárhatalom meghatározza a viszonylag állandó CO₂ jelenlétet az óceánok, a földfelszín illetve a széndioxidot kilélegző emberek és állatok révén. Elég nagy és állandóan növekvő töménysége biztosítja, hogy az üvegházhatásban jelentősebb szerepet játsszon.

A **vízgőz** különleges szerepe az üvegházhatásban elsősorban annak tulajdonítható, hogy a lapított (torzított) tetraéderhez, vagy háromszöghez hasonlítható [3], hajlított szerkezetű, aszimmetrikus pörgettyű típusú vízmolekulák állandó dipólus nyomatékkal rendelkeznek, így kölcsönhatásba léphetnek az elektromágneses sugárzásnak mind a látható, mind a mikrohullámú, illetve infravörös összetevőivel. A víz az egyetlen olyan molekula, amely viszonylag jelentős töménységben: ~ 0.3%-ban van jelen a légkörben, mely 1.4·10¹⁰ tonnát

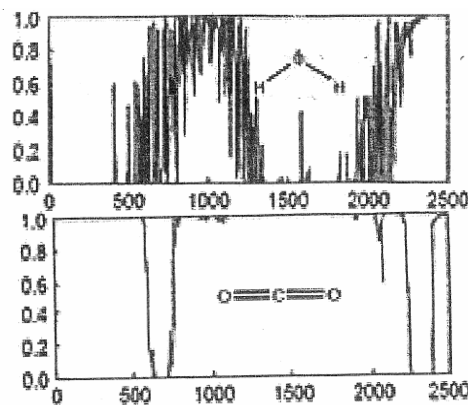
[§]A ~ 5800 K hőmérsékletű Nap, feketetest sugárzóként, a Föld légkörében, elektromágneses sugárzásának maximumát a látható tartományban, 500 nm környékén, éri el. Ezzel szemben, a földfelszín mintegy 290 K-es hőmérséklete miatt, a visszasugárzás maximuma a vörösön inneni tartományba, 10 μ m közelébe esik.

^{**}Töménysége a trópusi dzsungelben 4% is lehet, míg hideg, száraz területeken nagyon kicsiny.

^{††}Ezen atomok gömbszimmetrikus elektroneloszlással bírnak, míg a kétatomos molekulák nem polárisak, tehát nem rendelkeznek dipólusnyomatékkal, sőt atomjaik kollektív rezgő-, illetve forgómozgásának hatására sem válnak polárisá. Ennek következtében, a napsugárzással csak rendkívül korlátozottan képesek kölcsönhatásba lépni.

képvisel [4, 5]**, tartállyal rendelkezik (pl. az óceánok vize), és a légkörben is képes halmazállapot-váltásokra. Mivel molekulája a legkönnyebb atomból, a hidrogénből kettőt is tartalmaz, kicsi a tehetetlenségi nyomatéka, és mind forgási mind rezgési színe nagy színektartományban felettébb bonyolult szerkezetű. Gyenge gerjesztésnél ez a spektrum lehetővé teszi a kimenő sugárzás elnyelését, míg a több fotonos rezgési-forgási gerjesztés a bejövő sugárzás elnyelését okozza.

A légköri sugárzások elnyelésének 65-70%-áért a vízgőz felelős, különösen az IR tartományban, ahol az elnyelés nagymértékű. A széndioxid viszont csak 20-24 %-os elnyelést biztosít [4]. E megállapítás helyességét tükrözi és az üvegházhatás elméleti megalapozását képezi a 2. és 3. ábra, mely a CO₂ elnyelési színeével összehasonlítva mutatja be a vizét. Az 1. és 2. táblázat a víz és a CO₂ elnyelési hullámhosszairól tájékoztat. Igaz, hogy a vízgőz légköri tartózkodási ideje 10-15 nap, esetleg fél év s jóval kisebb, mint a CO₂-é (15 év), de sugárzás elnyelésének mértéke 10-100-szor és moláris töménysége is legalább 20-szor nagyobb a CO₂-nál. Az ózon (O₃) 6-8%-os elnyelésért, s az emberi tevékenységek miatt növekvő töménységű metán és nitrogén-oxidok további 6-8%-ért felelősek (3. táblázat).



2. ábra

Víz és CO₂ elnyelési színe infravörösben - $Transmittancia=F(\text{hullámhossz})$

1. Táblázat. H₂O nagyon erős elnyelési hullámhosszai (sávközpontjai)[6] - λμm

Sávjel	A	B	ρσβ	Φ	Ψ	Ω	ω ₁	Ω ₂	X	-	Y
Sávközpont	0.72	0.82	0.93	1.13	1.38	1.86	2.01	2.05	2.86	3.2-4	4-4.9

2. Táblázat. CO₂ elnyelési hullámhosszak (sávközpontok)[7] - λμm

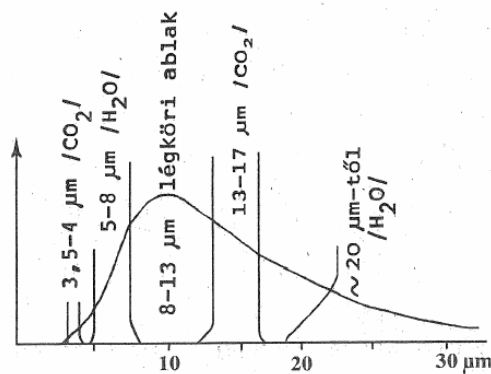
λμm	1	2	2.05	2.7	4.7	14.7
Elnyelés erőssége	Erős	Erős	Erős	Erős	szinte nincs a sugárzásban	Nagyon erős

3. Táblázat. Néhány többatomos molekula %-os elnyelése a légkörben

Víz	Széndioxid	Ózon	Nitrogén-oxidok, metán
65 – 70	20 – 24	6 – 8	6 – 8

A 3. ábrán látható, a vízgőznek és a széndioxidnak 2-2 elnyelési sávja a hosszúhullámú tartományban.

** [4] alapján. Más, régebbi forrás szerint 0.14% [5]. Az újabb irodalmi források alapján növekedőben van.

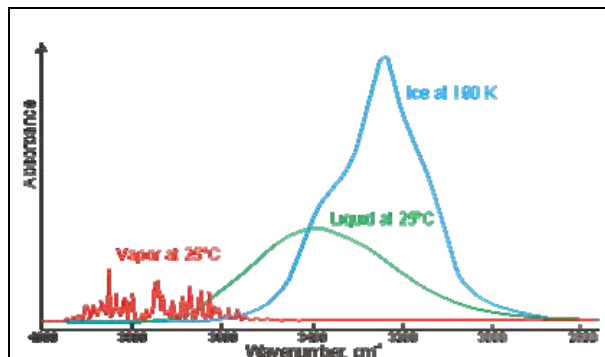


3. ábra

hosszú hullámú terrisztikus sugárzás elméleti színeke [6 / 35 old.].

A 20 μm -nél hosszabb hullámoknál a vízgőz rotációs sávjának, míg az 5-8 μm -es sáv a vízgőz forgá-si-rezgési sávjának felel meg. A 8-13 μm -es sáv egy légköri „ablak”, ahol sugárzás szökik ki a világűrbe, mivel itt sem a CO_2 , sem a H_2O nem nyel el. A vízgőz és a széndioxid fényelnyelése közötti különbség onnan is adódik, hogy a CO_2 mennyisége a légkörben állandó, ugyanakkor víztartalma helytől és időtől függően változó, ezért ez utóbbinak a globális sugárzási mérleg meghatározásakor figyelembe kell venni területi és időbeli eloszlását. A víz üvegházhatása rendkívül jelentős, a múltban mégsem mutatkozott gyors túlmelegedés mivel egy jelentős hűtő hatás, negatív visszacsatolás^{§§} révén állandó-sult az egyensúlyi hőmérséklet. A légkörben keletkező folyékony és szilárd halmazállapotú víz elnyelése a 4. ábrán követhető, mely főleg felhőkben fordul elő s az ezeken bekövetkező fényszóródás miatt csökken a felszín felmelegedése.

Meglátásunk szerint még két szempontra kellene jobban odafigyelni: 1) A napsugárzás folytonosnak tekintett elnyelési színeke sötét – ún. Fraunhofer – vonalai nagyon nagy számúak (csupán a látható részben több mint húszezer), 40%-uk nagyon gyenge, nem azonosított vonal^{***}.



4. ábra

A víz elnyelési színekei gőz, folyadék és jég halmazállapotában [4]

2) A víz olyan két összetevőt (H és O) tartalmaz, amely H-kötés kialakítására képes, s ezért szinte minden légköri alkotóval vegyi kölcsönhatásba lép és, víztartalmú képződményeket, klasztereket képez^{†††}, ame-

^{§§} A légkörben keletkező folyékony és szilárd halmazállapotú víz főleg felhőkben fordul elő, s az ezeken bekövetkező fényszóródás miatt csökken a felszín felmelegedése. A légkörben lejátszódó folyamatok és ezen belül a felhők elnyelésének és szórásának helyes modellezése nem könnyű feladat [8]. A legkorszerűbb modellszámítások is $15\text{-}30 \text{ Wm}^{-2}$ -el alábecsülik a légkörben elnyelt napenergiát. Sokoldalú elemzések alapján kiderült, hogy az abszorpciós anomáliát, sem az aeroszolok sem a felhők kisebb modellezési hibái nem magyarázzák. Eddigi szakmai vélemények a molekuláris sugárzások teljesebb megértésének szükségességét hangsúlyozzák [2].

^{***} Közöttük olyanok is vannak, amelyek a földi légkör molekuláinak elnyeléséből származnak. Ezen utóbbiak energiái esetleg nem voltak figyelembe véve. A földi eredetű Fraunhofer-vonalak nem mutatják a Doppler-Fizeau eltolódást [9].

^{†††} Legnagyobb arányban viszonylag alacsony molekulaszámú ($n > 1$) víz-víz klaszterek keletkeznek, de a levegő aktívabb és kevésbé aktív alkotóival is képezhet adduktumokat, pl. CO_2 -dal. Nagy mértékben tanulmányoták a kénsav-víz klasztereket. Legutóbb két savat (HNO_3 és HCl) tartalmazó stabil hidrátot is vizsgáltak [10], de a nemesgázokkal kialakuló leggyengébb kapcsolódású képződmény is az érdeklődés homlokterében van [11].

lyek főleg a visszasugárzott fényenergiát nyelhetik el. A szakemberek jelenlegi elképzelései szerint nem állapítható meg szoros és közvetlen kapcsolat a Föld felszíni hőmérséklete és a légköri CO₂-töménység között, jóllehet a széndioxid dúsulása a légkörben elvileg növelheti a felszíni hőmérsékletet, de rengeteg más hatás is érvényesül, amely bizonytalanná teszi a döntést.

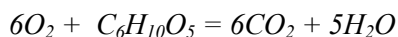
Megállapítható, hogy az üvegházhatás semmiképp sem tekinthető kiküszöbölendő csapásként, hiszen nélküle a Földi élettér átlagosan mintegy 33-40 fokkal hidegebb lenne, és valószínű, képtelen volna az élet fenntartására. A vízgőznek a földi éghajlat viszonylagos állandóságára van hatása, ez viszont nem azt jelenti, hogy üvegházhatása elhanyagolható. Nagyfokú hőmérsékletállandóság csak akkor maradhatna fenn, ha a földfelszín szárazföldi részén nem növekedne jelentősen a vízgőz mennyisége, nem jelentkeznének nagy számban vízgőz generátorok, vízgőzforrások. Márpedig az ipari forradalommal kezdődően, 300 éve mind több és több vízgőz kerül a légkörbe emberi tevékenység következtében.

Az ember földi léte által meghatározott vízgőztermelő folyamatok

Tekintsük át a legfontosabb vízgőztermelő folyamatokat.

I. Az emberiség által energiatermelésre felhasznált vegyi átalakulások mind vízgőztermeléssel járnak. Leggyakrabban szerves vegyületek oxigén jelenlétében való elégetéséről van szó.

a) Az ipari forradalom kezdetén főleg a fa égetése szolgáltatta az energiát, az égethető cellulóz – (C₆H₁₀O₅)_n – 1000-3000 glukóz egységet tartalmaz, és égése során széndioxid és víz keletkezik a következő globális folyamat alapján:

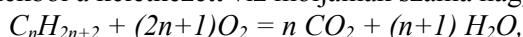


A keletkezett víz mennyiségét még növeli a fa tetemes nedvességtartalma^{***}.

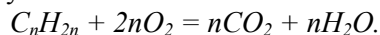
b) A szén előfordulása alapján rendkívüli változatosságot mutat és égése elsősorban CO₂ képződéshez vezet, de nedvességtartalma és kondenzált aromás szénhidrogén tartalma nem elhanyagolható vízgőzképződést is eredményez.

c) A kőolaj több száz és ezer egyedi szénvegyületet tartalmaz, közöttük elsősorban szénhidrogéneket.

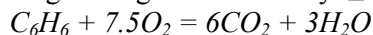
c1) A telített szénhidrogénekből a keletkezett víz móljainak száma nagyobb, mint a CO₂-é.:



c2) Az olefinek égésekor az arány 1:



c3) A benzol és az aromás szénhidrogének égésekor az arány ≤ 0.5:



d) Az elégetett C-H-O-t tartalmazó szerves vegyületből annál nagyobb arányban képződik víz, minél nagyobb a molekulában előforduló H atomok számaránya a szénatomok kétszereséhez képest. Pl. az *etilalkohol* esetén a H/2C arány: 6/4=3/2, míg a *metanol*nál: 4/2=2.

e) Az egyik legismertebb zsír összegképlete: C₃H₅-(CO₂-C₁₅H₃₁)₃, a H/2C arány: 98/102, közel 1.

f) A táplálkozásunkban oly fontos szerepet játszó keményítő esetén a C₆H₁₂O₆-os átlagképletet tekintve a keresett arány ugyancsak 1.

II. A jövő elképzelt energiatermelő reakciója: 2H₂ + O₂ = 2H₂O.

III. Robbanóanyagok víztermelése: a robbantások illetve tüzesetek során felszabaduló vízgőz

IVa) Fénoxidoknak hidrogénnel való kohászati redukálása: MO + H₂ = M + H₂O

b) Oxigén tartalmú és hidrogén tartalmú szerves vegyületek reakciója pl.:



c) Dehidratáció pl. H₂SO₄ = H₂O + SO₃

V) Polimerizációs folyamatok és kondenzálási reakciók vízgőz termelése.

VI) Szárítási folyamatok óriási vízgőz kibocsátása:

a) főzés, párologtatás, sütés (kenyér, gyümölcs, tészta, peccsenye), víztartalom csökkentés (lekvár főzés)

b) Különböző ércekből, kőzetekből kohászati izzítások során távozó nedvesség tartalom.

c) Mezőgazdasági termékek üzemi szárítása

d) Gőzfejlesztés, pl. távfűtés céljaira. Az itt fellépő veszteségek tetemesek és ezek a légkörbe kerülnek.

^{***}A fa száraz lepárlása két fajta bonyolultabb összetételű folyékony párlatot eredményez. Ez esetben a keletkező víz zömét folyadék alakban nyerik, az égethető fagáz H tartalma még szolgált kis mennyiségű vízgőzt, de a faszén viszont csak CO₂-t. A folyékony párlatok szerves anyag tartalma sem elhanyagolható, mely végső soron újabb CO₂ + H₂O forrásaként tekinthető.

VII. Az emberiség 7 milliárd emberének vízkilégzése, párologtatása (izzadása), és párologtató tisztálkodása.

VIII.

a) Az öntözéses mezőgazdaság által felhasznált víz zöme elpárolog a tavasztól ősziig terjedő termelési időben. Tekintettel a Földet benépesítő emberek növekvő számára, az ellátásukat szolgáló öntözéses élelmiszer termelés óriási mennyiségű víz felhasználását igényli, mely kiapasztja a folyókat és lecsökkenti a mezőgazdasági területek víztartalékait.

b) Az előbbihez kapcsolható a nagyüzemi állattenyésztés rendkívüli vízpárologtatása.

Irodalom

- [1] S. Arrhenius (1896): Phil. Mag. 1896 V. 41, p. 273–276.
- [2] a) Császár Attila (2009): A földi üvegházhatás, Természet Világa, V.140(2), 60-64;
b) Császár A., Furtenbach T., Czakó G. (2006): A földi üvegházhatás és a víz teljes spekroszkópiája, Magy. Kém. F. 112 (4) 123-8.
- [3] Cs. Muzsnay a) (1984): The Complex Equilibrium Structure of Heavy Water I. The Simplified Treatment by Means of Two Elementary Equilibrium Constants; Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Ser. Chem. 29, 49-56 b) (1984): b) (1987) A könnyű- és nehézvíz komplex egyensúlyi szerkezete, Magy. Kém. Foly. 93 (2) 54-58.
- [4] M. Chaplin, Water Structure and Behavior; <http://www.lsbu.ac.uk/water/molecule.html>;
(<http://www.lsbu.ac.uk/water/chaplin.html>) - rendszeresen és gyakran felújított fejezetekkel.
- [5] SH Atlasz, Kémia (1995), Springer Hungarica, 66-67 old.
- [6] D. Borşan (1981): Fizica atmosferei Univ. Bucureşti, Bucureşti, p. 125
- [7] Rákóczi Ferenc (1998): Életterünk a légkör, Mundus Magyar Egyetemi Kiadó, Budapest.
- [8] A Arking. (1999): Bringing climate models into agreement with observations of atmospheric absorption J. Climate (Boston) V. 12, Iss. 6; p.1589-1600.
- [9] Fizikai kislexikon, Kriterion kézikönyvek, 339 oldal
- [10] Theoretical study of atmospheric clusters: HNO₃-HCl-H₂O *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, 11(15), 9710 – 9719.
- [11] E. Tsivion, R. B. Gerber, (2009): Lifetimes of compounds made of noble-gas atoms with water, *Chem. Phys. Lett.*, V.482, p. 30-33.

Különböző talajtípusokon termesztett búza (*Triticum aestivum* L.) összes és szerves szelén tartalma közötti összefüggés

Correlations Between the Total and Organic Selenium Content of Wheat (*Triticum aestivum* L.) Grown on Different Soil Types

Corelația între conținutul total și organic de seleniu a grâului (*Triticum aestivum* L.) cultivat pe soluri de diferite tipuri

TAMÁS Melinda¹, MÁNDOKI Zsolt², MÁRTON Melinda¹,
MÉSZÁROS Sándor¹, LÁNYI Szabolcs¹, CSAPÓ János^{1,2}

¹Sapientia EMTE, Műszaki Intézet, RO-530104 Csíkszereda, Szabadság tér 1., Tel.: 40-266-314-657,
email: tamasmelinda@sapientia.siculorum.ro, www.sapientia.siculorum.ro

²Kaposvári Egyetem, Állattudományi Kar, Kémiai-Biokémiai Tanszék,
H-7400 Kaposvár, Guba S. u. 40, www.ke.hu

Abstract

In the course of the research we determined selenium content, selenomethionine content and organic selenium content calculated from the selenomethionine content of 35 wheat grasses and 35 wheat seeds. Determination of total selenium content of the plant probes was made by spectrofluorimetric ($\lambda_{excitation} = 380$ nm, $\lambda_{emission} = 519$ nm). The organic selenium (and selenomethionine) content was measured by HPLC. In the case of the wheat seeds a medium close association was established between the selenium content and selenomethionine content as well as between the selenium content and organic selenium content, with an R value ranged from 0.23 to 0.40. There was an extremely close association between the total selenium content and the selenomethionine content and organic selenium content of the wheat grass calculated from the selenomethionine content (R ranged between 0.92 and 0.98).

Rezumat

Pe durata cercetării am determinat conținutul total de seleniu și seleniu organic (sub formă de seleno-metionină) a câtor 35 de probe de plantă de grâu respectiv de semințe. După pregătirea probelor, conținutul de seleniu total a fost determinat spectrofluorimetric ($\lambda_{excitare} = 380$ nm, $\lambda_{emisie} = 519$ nm), și determinarea cantitativă a seleno-metionine s-a efectuat cu cromatografie lichidă de înaltă performanță. Pentru semințe între conținutul de seleniu și seleno-metionină corelația a fost slabă ($R=0,23$), iar între conținutul de seleniu total și seleniu organic corelația s-a dovedit a fi medie ($R=0,40$). O corelație puternică s-a observat între conținutul de seleno-metionină și conținutul organic de seleniu ($R = 0,92 - 0,98$).

Összefoglalás

A kutatómunka során meghatároztuk 35 búzafű és 35 búzamag szelén tartalmát, szeleno-metionin tartalmát és szeleno-metioninból számolt szerves szelén tartalmát. A megfelelően előkészített minta szelén tartalmát spektrofluorimetriás ($\lambda_{gerjesztés} = 380$ nm, $\lambda_{emisszió} = 519$ nm) meghatározásával, míg a szeleno-metionin-tartalmat nagyhatékonyságú folyadékkromatográfiával mértük. A búzamag esetében a szeléntartalom és a szeleno-metionin tartalom között a korreláció gyenge ($R=0,23$) és közepes az összszelén és szerves szeléntartalom között ($R=0,40$). Rendkívül szoros összefüggés mutatkozott a búzafű összszelén tartalma, szeleno-metionin illetve szeleno-metioninból számolt szerves szelén tartalma között (R értéke 0,92 és 0,98 között változott).

Kulcsszavak: szerves szeléntartalom, szeleno-metionin, búzafű (*Triticum aestivum* L.), búzamag, HPLC.

1. Bevezetés

Közvetlen szelén kiegészítés hiányában a növények a talaj szeléntartalmát hasznosítják, melynek mértéke elsősorban a geológiai viszonyoktól függ. A Föld átlagos szeléntartalma 0,05 mg/kg, a vulkáni eredetű kőzetek szeléntartalma sokkal kevesebb, a talaj szeléntartalma pedig a legtöbb esetben 0,01-2,0 mg/kg között változik. Az észak-európai országokban, Új-Zélandon, Kelet- és Közép-Szibériában, valamint Kína egyes területein a talaj szeléntartalma rendkívül alacsony [1, 3, 5]. Ezeken a területeken az élelmiszerek és takarmányok szeléntartalma is alacsony, és nem tudja kielégíteni az ember és az állatok szükségleteit. Új-Zélandon szelénhiányos betegség alakult ki azoknál a birkáknál, ahol a talaj kevesebb, mint 0,5 mg/kg szelént tartalmaz.

Angliában és Skóciában a talajok szeléntartalma viszonylag alacsonyó,; 0,1-4,0 mg/kg közötti, 95%-uk kevesebb, mint 1 mg/kg-ot tartalmaz [4]. Földünk néhány területén azonban a szeléntartalom az 5 mg/kg koncentrációt is meghaladhatja, ami kapcsolatba hozható a vad és a gazdasági állatok szelénmérgezésével. Ezeken a területeken a talaj szeléntartalma 5-1200 mg/kg között van. A szelénhiányos és a mérgező mennyiségű szeléntartalmú talajok akár nagyon közel is lehetnek egymáshoz, ezért a talajok szeléntartalmának geológiai fel térképezése rendkívüli fontosságú [2].

A talajok és növények összes szeléntartalmáról több irodalmi adat található, azonban kevés adat látott napvilágot a búzanövény és a búzamazg szervesszelén- ezen belül is szeleno-metionin-tartalmáról. Kísérleteink célja ezért az volt, hogy elemezzük a búzafű és búzamazg szeleno-metionin-tartalmát, és összefüggést keressünk az összeszelén-tartalom és a szeleno-metionin-tartalom, valamint az összesszelén-tartalom és a szeleno-metioninből számolt szervesszelén-tartalom között.

2. Anyag és módszer

2.1. A vizsgált minták

A kutatómunka során meghatároztuk 35 búzafű és 35 búza minta szárazanyag tartalmát, szelén tartalmát és szeleno-metionin tartalmát. A mintavétel során GPS-el bemértük a származási helyet, és ügyeltünk arra, hogy a búzamazg mintákat az aratási időszak kezdetén ugyan onnan vegyük, ahol a búzafű mintavétele történt a megelőző ősszel. A búzafű mintákat a talajból kézzel kihúztuk, a gyökérről a talajt folyóvízben lemostuk, a gyökér és a zöldrész találkozása felett 0,5 cm-rel a búzanövényt elvágtuk, és csak a zöld részt használtuk analízisre. A zöld búzanövényt azonnal laboratóriumba szállítottuk, és ott -25 °C-on tartottuk a kémiai analízisre történő előkészítésig.

A kalászból gumikesztyűs kézzel a búzamazgot kipergettük, majd a pelyva és a toklász részek eltávolítása után a magokat nylon tasakokban, hűtőszekrényben +5 °C-on tároltuk az analízisek megkezdéséig.

2.2. Kémiai analízis

A minták szárazanyag tartalmát a vonatkozó Román Szabvány (STAS 9682-2-74) szerint 105 °C-on tömegállandóságig végzett szárítással, a szeléntartalmat királyvízzel történő roncsolást követően piaszszelenol-komplex kialakítása után fluorimetriásan határoztuk meg.

A szeleno-metionin-tartalmat az OPA–merkaptó-etanol és OPA–merkaptó-etánszulfonsav oszlop előtti származékképzéssel, HITACHI LaChrom Merck nagyhatékonyságú folyadékkromatográffal határoztuk meg

Az adatokból Micro Cal Origin programcsomaggal végeztük el a statisztikai analíziseket.

3. Eredmények és következtetések

A kutatómunka során meghatároztuk 35 búzafű, 35 búzamazg szelén- és szeleno-metionin tartalmát. Az eredményeket az 1. táblázat tartalmazza. A szeléntartalmat mind az eredeti szárazanyagban, mind a 100% szárazanyagban megadjuk. Mivel a szárazanyag átlagosan 20%-ot tett ki, ezért a 100% szárazanyagban közölt szelén tartalom mintegy ötszöröse az eredeti szárazanyag szelén tartalmának.

A búzafű szeleno-metionin tartalmából számolt szeléntartalmát µg/kg-ban, eredeti szárazanyag-tartalomra és 100% szárazanyag-tartalomra számolva ugyancsak az 1. táblázat tartalmazza.

1. táblázat.

A búzafű szárazanyag- és szeléntartalma, szeleno-metionin tartalma és szeleno-metioninból számolt szervesszelén-tartalma

Minta jele	Szárazanyag (%)	Szeléntartalom (µg/kg)		Szeleno-metionin tartalom (µg/kg)	Szerves szeléntartalom (µg/kg)
		Eredeti szárazanyagban	100 % szárazanyagban	100 % szárazanyagban	100 % szárazanyagban
P1	21,9	16,7	76,3	117,8	47,5
P2	18,1	14,0	77,3	122,1	47,3
P3	19,8	25,0	126,3	178,3	72,2
P4	19,1	13,0	68,1	89,5	36,1
P5	19,3	13,4	69,4	103,1	41,6
P6	20,0	12,1	60,5	90,5	36,5
P7	18,3	17,4	95,1	134,4	54,1
P8	20,2	15,8	78,2	118,3	47,5
P9	17,1	13,1	76,6	110,5	44,4
P10	19,3	14,9	77,2	114,5	46,1
P11	15,6	19,1	122,4	200,6	80,8
P12	16,3	17,3	106,1	144,8	58,3
P13	20,6	7,7	37,4	67,5	27,2
P14	20,2	9,7	48,0	83,7	33,7
P15	22,6	16,2	71,7	95,6	38,5
P16	22,1	13,3	60,2	90,0	36,2
P17	19,7	13,7	69,5	111,2	44,7
P18	20,4	19,6	96,1	128,9	52,0
P19	18,9	19,8	104,8	126,5	50,8
P20	18,0	15,3	85,0	113,3	45,6
P21	17,0	14,4	84,7	122,9	49,4
P22	19,6	17,8	90,8	116,8	46,9
P23	20,4	14,0	68,6	96,1	38,7
P24	18,9	9,0	47,6	84,1	33,9
P25	16,8	17,4	103,6	139,3	56,0
P26	18,2	14,1	77,5	115,9	46,7
P27	15,9	14,3	89,9	129,6	52,2
P28	21,5	19,4	90,2	111,2	44,7
P29	20,9	23,0	110,0	132,1	53,1
P30	20,0	9,6	48,0	94,5	38,0
P31	16,6	8,7	52,4	94,6	38,0
P32	18,4	10,7	58,2	100,0	40,2
P33	21,0	11,1	52,9	80,5	32,4
P34	22,4	20,1	89,7	117,4	47,3
P35	17,6	18,4	104,5	138,6	55,7

A búzafű mellett elvégeztük a búzamag szelén tartalmának és szeleno-metionin tartalmának analízisét. A 2. táblázat ezeket az értékeket, illetve a búzák szeleno-metioninból számolt szervesszelén-tartalmát tartalmazza.

2. táblázat.

A búzámag szárazanyag- és szeléntartalma, szeleno-metionin tartalma és szeleno-metioninból számolt szerves szelén tartalma

Minta jele	Szárazanyag (%)	Szeléntartalom (µg/kg) Eredeti szárazanyagra	Szeleno-metionin-tartalma (µg/kg) Eredeti szárazanyagra	Szervesszelén-tartalma (µg/kg) Eredeti szárazanyagra
P1	90,3	0,142	0,241	0,097
P2	89,9	0,084	0,147	0,059
P3	90,2	0,007	0,012	0,005
P4	90,4	0,014	0,030	0,012
P5	91,2	0,149	0,258	0,104
P6	90,6	0,115	0,221	0,089
P7	90,6	0,129	0,241	0,097
P8	90,4	0,142	0,253	0,102
P9	91,1	0,122	0,211	0,085
P10	90,9	0,014	0,024	0,009
P11	90,6	0,068	0,132	0,053
P12	90,1	0,021	0,042	0,017
P13	90,4	0,139	0,236	0,095
P14	90,9	0,095	0,176	0,071
P15	90,0	0,047	0,082	0,033
P16	90,1	0,046	0,092	0,037
P17	90,6	0,120	0,221	0,089
P18	90,7	0,184	0,268	0,108
P19	90,0	0,065	0,122	0,049
P20	91,2	0,096	0,181	0,073
P21	90,6	0,047	0,080	0,032
P22	90,8	0,079	0,144	0,058
P23	91,0	0,079	0,152	0,061
P24	90,4	0,063	0,122	0,049
P25	90,0	0,055	0,109	0,044
P26	90,0	0,047	0,089	0,036
P27	91,0	0,096	0,167	0,067
P28	90,8	0,152	0,276	0,111
P29	90,1	0,104	0,189	0,076
P30	90,7	0,160	0,306	0,123
P31	90,0	0,031	0,072	0,029
P32	90,6	0,047	0,082	0,033
P33	90,5	0,037	0,072	0,029
P34	90,2	0,041	0,122	0,027
P35	90,0	0,037	0,067	0,059

Az adatokból Micro Cal Origin programcsomaggal elvégzett vizsgálatok eredményeit a következők tartalmazzák. A búzafű 100% szárazanyagra számolt összes szelén tartalma és a búzámag szeleno-metionin tartalmából számolt szerves szelén tartalma között, 35 minta analízisének eredményeként, R értéke $P = 0,022$ szinten 0,40, ami közepesen szoros összefüggésre mutat.

A búza összes szeléntartalma és a szeleno-metioninból számolt szeléntartalma között a korrelációs koefficiens értéke $P < 0,001$ szinten, 0,99, ami rendkívül szoros összefüggésre utal. A rendkívül szoros összefüggés várható volt, hisz a szeleno-metioninban jelen levő szelén az összes szelén-tartalomnak része, és mivel a búzákat hasonló időben, fejlettségi állapotban takarították be, a két érték között az összefüggés rendkívül szoros kell, hogy legyen.

A búzafű eredeti szárazanyagra számolt összes szeléntartalma és a búzafű szeleno-metionin tartalma esetében R értéke $P < 0,001$ szinten 0,92, ami rendkívül szoros összefüggésre mutat. A búzafű eredeti szárazanyagra számolt összes szelén tartalma és a szeleno-metionin tartalomból számolt szerves szeléntartalma közötti összefüggést analizálva a korrelációs koefficiens értéke $P < 0,001$ szinten 0,92, ami rendkívül szoros összefüggésre utal.

A búzafű 100% szárazanyagra számolt összes szeléntartalma és a búzafű szeleno-metionin-tartalma közötti összefüggést elemezve a korrelációs koefficiens értéke $P < 0,001$ szinten 0,92, ami rendkívül szoros összefüggésre utal. A összes szeléntartalom és a szeleno-metioninből számolt szelén-tartalom esetében a korrelációs koefficiens értéke $P < 0,001$ szinten 0,92 volt.

A búza szeleno-metionin-tartalma és a búzafű eredeti szárazanyagra számított szeleno-metionin-tartalma közötti összefüggést elemezve a korrelációs koefficiens értéke $P = 0,21$ szinten 0,23, ami gyenge összefüggést mutat.

A búza szeleno-metionin tartalma és a búzafű 100% szárazanyagra számított szeleno-metionin-tartalma között a korrelációs koefficiens értéke $P = 0,14$ szinten 0,27.

Vizsgálataink során közepesen szoros összefüggést tudunk megállapítani a búzafű összes szeléntartalma és a búzamazag szeleno-metionin tartalmából számolt szervesszelén-tartalma között. A búzafűnél az összes szeléntartalom és a búzafű szeleno-metionin tartalma, valamint az összes szelén tartalom és a szeleno-metioninből számolt szerves szeléntartalom között rendkívül szoros összefüggést tudunk kimutatni (R értéke 0,92 és 0,98 között változott). Sokkal gyengébb volt az összefüggés a búzamazag szeléntartalma és a búzafű szeleno-metionin tartalma, valamint búzamazag szeléntartalma és a búzafű szeleno-metioninből számolt szerves szeléntartalma között (R értéke 0,23 és 0,40 között változott)

Köszönetnyilvánítás

Hálás köszönetünket fejezzük ki a TOPAS – MANAGEMENTUL DEFICITULUI DE SELENIU DIN ROMANIA (PNCDI. Programul 4 – Parteneriate in domeniile prioritare. Directia de cercetare: BIOTEHNOLOGII. Numarul alocat la inregistrarea on-line: 1447 Contract de finantare nr. 61-022) pályázat vezetőinek az anyagiak biztosításáért, és a Kaposvári Egyetem Kémiai-Biokémiai Tanszék dolgozóinak a kísérletek elvégzésében nyújtott segítségért.

Irodalom

- [1] Cser M., Sziklainé László I. (1998): A szelén szerepe a környezetben és egészségvédelemben. MTA, 1-136. p.
- [2] George, M.W. (2003): Selenium and Tellurium. US Geological Survey, Washington DC. 112. p.
- [3] Graham, L.G., Stangoulis, C.R.J., Graham, G.R. (2005): Tolerance of wheat (*Triticum aestivum* L.) to high soil and solution selenium levels. *Plant and Soil*, 270. 179-188. p.
- [4] Reilly, C. (1998): Selenium: A new entrant into the functional food arena. *Trends in Food Science & Technology*, 9, 114-118. p
- [5] Whanger, P.D. (2001): Selenium and the brain: A review. *Nutritional neuroscience*, 4, 81-97. p.

Biotüzelőanyag keverékek kumulált környezetterhelésének komplex elméleti becslése

Environmental Impact of Biofuel Blends – Complex Theoretical Estimation

Stabilirea teoretică a efectului asupra mediului a combustibilului ecologic

Dr. TÖRÖK Ádám¹, Dr. ZÖLDY Máté²
tudományos munkatárs¹, munkacsoport vezető²

¹KTI – Közlekedéstudományi Intézet Non-Profit Kft. H-1119 Budapest Than Károly u. 3-5.
Tel.: 371-5806, Fax: 205-5930, email: torok.adam@kti.hu; honlap: www.kti.hu

² ERTRAC Hungary, Energia és környezet munkacsoport, vezető; email:mzoldy@mol.hu

Abstract

Among the many human activities transportation plays a considerable role in contributing to CO₂ emissions. In the future transportation is projected to grow further on and since other energy consuming sectors are unable to compensate for transportation related emissions, therefore the transportation sector has to contribute to emissions abatement. Using environment friendly energy resources is the only way to reduce environmental impact without restricting mobility. The aim of this paper would be the theoretical estimation of the complex environmental impact of ethanol-gasoline and diesel oil-ethanol-biodiesel blends.

Keywords: fuel, environmental impact

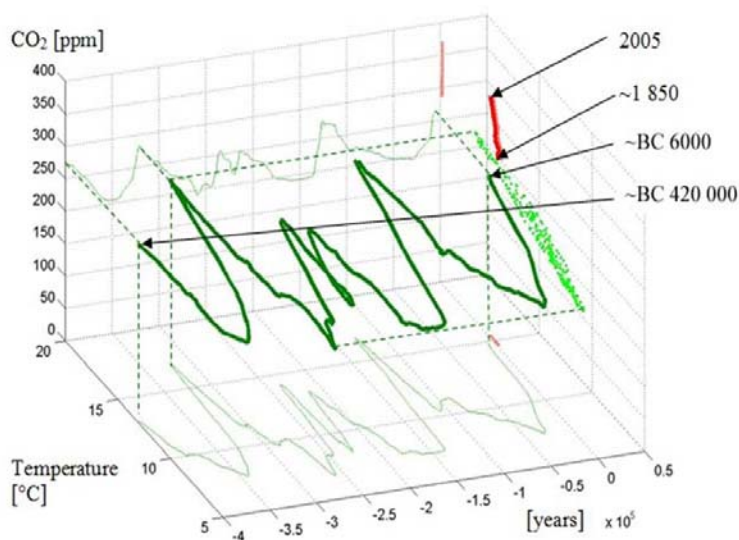
Összefoglalás

Közlekedési eszközeink működésük során károsítják környezetüket, a fosszilis tüzelőanyagok elégetése során felszabaduló hőenergiát hasznosítják. A növekvő motorizáció és forgalom növekvő környezetterhelést eredményez, melynek jeleit lokálisan és globálisan is tapasztaljuk. Az egyetlen környezetterhelést csökkentő megoldás, amellyel nem korlátozzuk a mobilitást, olyan új, környezetkímélő energiaforrás alkalmazása, amely biztonságosan tárolható és használható, könnyen és környezetbarát módon előállítható és felhasználható. A környezetszennyezésünk okozta változásokra történő felkészülés közben a társadalomnak, illetve a közlekedő embereknek szemléletmód váltásra van szüksége. Cikkünk célja a közúti közlekedésben használható megújuló tüzelőanyag keverékek komplex környezetterhelés becslése.

Kulcsszavak: tüzelőanyag, környezetterhelés

1. Bevezetés

A közlekedésnek a természeti, a gazdasági és társadalmi környezet által definiált térben kell megfelelnie, úgy hogy gazdaságilag hatékonyan, környezetkímélő módon elégítse ki a társadalom mobilitási igényeit. A társadalom jogos igénye a közúti közlekedésből és a közúti közlekedési infrastruktúra fejlesztéséből és fenntartásából származó környezetterhelések, károsanyag-kibocsátások minimalizálása. A közlekedési környezetszennyezés hatására Földünk klímája megváltozik; ez hatással van a társadalom és a gazdaság állapotára (1. ábra).



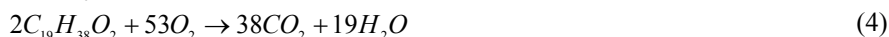
1. ábra

Átlagos légköri CO₂ koncentráció és átlagos Földi középhőmérséklet komplex idősorai
 (forrás: Tanczos K, Torok A. 2007 *The linkage of climate change and energy consumption of Hungary in the road transportation sector: Transport 22(2), p134–138*)

A közlekedési szektoron, belül a közúti közlekedés a legnagyobb „károkozó”. A környezetszennyezés által okozott változások, környezeti anomáliák visszahatnak a közlekedésre. A jövő egyik legnagyobb kihívása a tüzelőanyagok és tüzelőanyag-rendszerek értékelése és minőségi fejlesztése [7]. Cikkünk célja a közúti közlekedésben használható megújuló komponenset tartalmazó tüzelőanyag keverékek komplex környezetterhelés becslése.

2. A becslési eljárás bemutatása

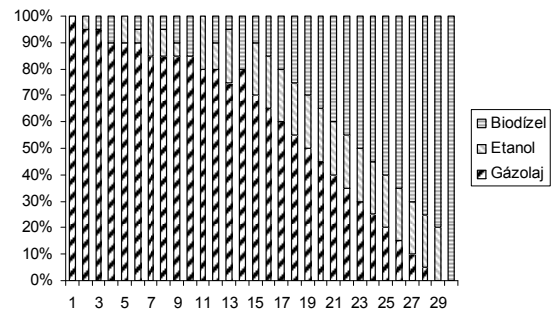
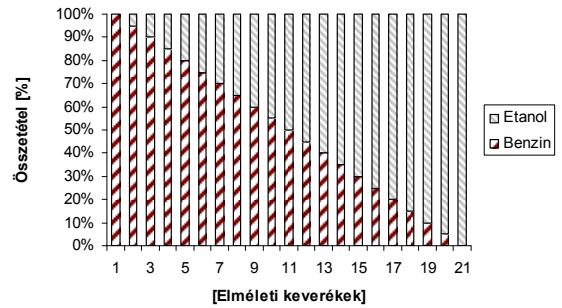
Ugyan a CO₂ mellett más – az emberek által kibocsátott – gázok is felelősek a klímaváltozásért, mégis részaránya és közlekedési vonatkozása miatt a továbbiakban csak a széndioxiddal foglalkozunk. A becslési eljárás lényege, hogy feltételezzük a tüzelőanyag vagy tüzelőanyagok széntartalmának széndioxiddá történő tökéletes elégését – a valóságban lejátszódó tökéletlen égés miatt ennél csak kevesebb széndioxid keletkezhet – illetve, hogy a hidrogén tartalma vízzé ég el, és oxigén tartalma táplálja az égést [1]. Megvizsgáltuk a tüzelőanyag komponensek tökéletes égése során lejátszódó kémiai reakciót, melyből az alábbi diszkrét modellt építettük fel [3]:



A tüzelőanyag keverékek károsanyag kibocsátásának precízebb vizsgálatához azonban továbbfejlesztettük a diszkrét modellünket, hogy a keverékkomponenseket alkotóelemenként vizsgálhassuk. Tehát célul tűztük ki a benzin-etanol keverékek illetve gázolaj-etanol-biodízel keverékek károsanyag kibocsátásának megvizsgálását, a keveréket alkotó fosszilis illetve megújuló komponens mennyiségének függvényében (2a és 2b ábra). Ehhez szükséges volt a keverékek szén, hidrogén és oxigén tartalmának meghatározása a benzin, etanol, gázolaj és biodízel szén, hidrogén és oxigéntartalmának ismeretében [4,5].

Physical Properties			
	Density [kg/l]	Lower Heating Value [kJ/kg]	
Gasoline	0.73	42.49	
Diesel oil	0.8	42.28	
Ethanol	0.789	25.96	
Biodiesel	0.91	37	
	Carbon Content [kg C/ kg fuel]	Hydrogen Content [kg H/ kg fuel]	Oxygen Content [kg O/ kg fuel]
Gasoline	0.8421	0.1579	0
Diesel oil	0.8529	0.1471	0
Ethanol	0.5217	0.1304	0.3478
Biodiesel	0.7615	0.1275	0.1074

2a. ábra
Tüzelőanyag keverék komponensek fizikai tulajdonságai
(forrás: saját programból képernyőrészlet)



2b. ábra
Benzin – etanol elméleti keverékek valamint Gázolaj – etanol – biodízel elméleti keverékek (forrás: saját szerkesztés)

Ehhez először teoretikus úton meg kellett határoznunk a keverékek sűrűségét (5), majd a sűrűség segítségével a szén, hidrogén és oxigén tartalmat (6).

$$\rho_{kev} = \sum_{i=1}^n V_{V/V\%,i} \cdot \rho_i \quad (5)$$

$$A_{kev} = \frac{\sum_{i=1}^n V_{V/V\%,i} \cdot \rho_i \cdot A_i}{\rho_{kev}} = \frac{\sum_{i=1}^n V_{V/V\%,i} \cdot \rho_i \cdot A_i}{\sum_{i=1}^n V_{V/V\%,i} \cdot \rho_i} \quad (6)$$

ahol:

ρ_{kev} a keverék sűrűsége [g/cm³]

$V_{V\%,i}$ az i. komponens térfogatszázaléka [V/V%]

ρ_i az i. komponens sűrűsége [g/cm³]

A_{kev} a keverékben található adott atomok tömegszázaléka (például a keverékben a szén, a hidrogén vagy az oxigén tömegszázalékos részaránya) [m/m%]

A_i az i. komponensben az adott atomok tömegszázaléka (például a keverék i. komponensében a szén, a hidrogén, vagy az oxigén tömegszázalékos részaránya) [m/m%]

3. Az eredmények értékelése

Az elméleti modell segítségével becsültük meg a fosszilis tüzelőanyagkeverékek oxigénszükségletét és széndioxid emisszióját – tökéletes égést feltételezve. A tökéletes égés során a tüzelőanyag széndioxiddá és vízzé ég el. Környezetterhelés alatt cikkünkben a tüzelőanyag elégéséhez szükséges sztöchiometriai oxigénszükségletet értjük, melyet a tüzelőanyag a légkörből vesz fel, illetve az égé széndioxid és víz produktumát, mely a környezetet terheli (7).

$$\kappa = \sum_{i=1}^n \kappa_i = \sum_{i=1}^n ([\phi_{O_2}]_i + [\varepsilon_{CO_2}]_i + [\varepsilon_{H_2O}]_i) \quad (7)$$

ahol

κ : kumulált környezetterhelés [m^3]*

κ_i : i. tüzelőanyag komponens kumulált környezetterhelése [m^3]*

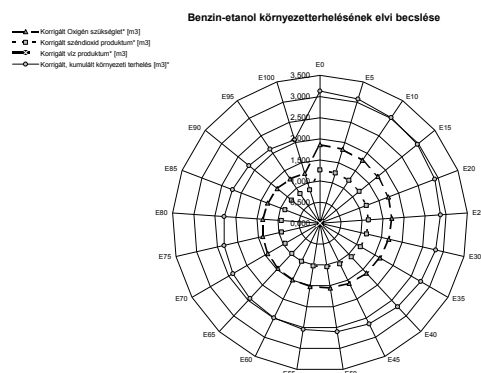
ϕ_{O_2} : tüzelőanyag komponens oxigén szükséglete [m^3]*,

ε_{CO_2} : tüzelőanyag komponens széndioxid produktuma [m^3]*

ε_{H_2O} : tüzelőanyag komponens vízgőz produktuma [m^3]*

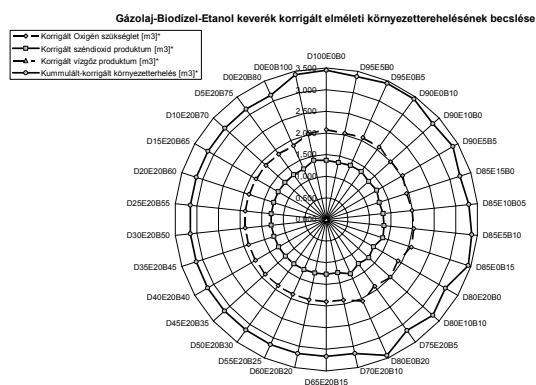
A fenti modellel elsőként belsőégésű benzinmotor környezetterhelését vizsgáltuk. A benzinhez fokozatosan 5%-onként etil-alkoholt adtunk (3a. ábra). A keveréket E0-E100 jelzéssel jelöltük az etanol koncentráció függvényében. A benzinhez adagolt etanol a kumulált környezetterhelést csökkenti, mert a benzinhez adagolt etil-alkohol oxigéntartalma a benzin oxigénigényét csökkenti és a széndioxid produktuma is kisebb.

Másodszor megvizsgáltuk a belsőégésű dízel-motor környezetterhelését (3b. ábra). A gázolajból (D), etanolból (E) és biodízelből (B) álló keverék emisszióját vizsgáltuk. Az ábra alapján látható, a gázolajhoz adagolt etanol és biodízel csökkenti a környezetterhelését. Miután a biodízel motorikus felhasználása során az égési paraméterek eltérnek az egyes alapanyag fajtákból készített biodízelek esetén [6], a számításainknál repce alapú biodízellel számolunk. Jól látható, hogy a biodízel (az etalonnál nagyobb fűtőértéke miatt) kisebb fogyasztásnövekedést eredményez, sőt többlet oxigént visz az égésbe – még az etanolhoz képest is.



3a. ábra

1 liter Etanol-benzin tüzelőanyag keverék elméleti kumulált környezetterhelése (forrás: saját szerkesztés)



3b. ábra

1 liter gázolaj-etanol-biodízel tüzelőanyag keverék elméleti kumulált környezetterhelése (forrás: saját szerkesztés)

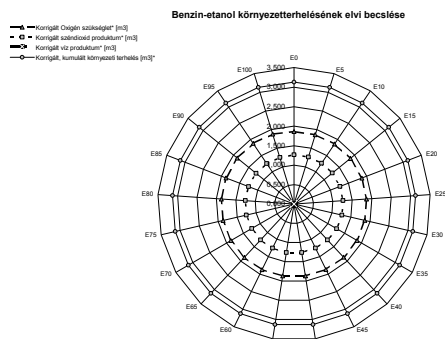
Meg kell azonban említenünk, hogy az etanol fűtőértéke kisebb a benzinénél, ami hasonló teljesítményszükséglet esetén fogyasztásnövekedést eredményez (7). A fogyasztásnövekedéssel módosított, megnövekedett környezetterhelést a korrigált környezetterhelés görbével jellemeztük (4a. ábra). Látható, hogy az etanol kisebb fűtőértéke miatt a bekövetkező fogyasztásnövekedéssel számolva az etanol hozzáadásával sem szignifikáns a kumulált környezetterhelés csökkenése. Az etanolt, ha növényi – megújuló – alapanyagokból állítjuk elő, akkor számításunkat módosítja az, hogy a bioetanol előállítási technológia függvényében a rendszerbe bekerülő szén-dioxid ciklusa zárt, azaz nem terheli a környezetet. Meg kell azt is említenünk, hogy a biodízel és a gázolaj fűtőértéke közel azonos (7), az etanol fűtőértéke viszont kisebb a gázolajénál. A fogyasztásnövekedéssel módosított, megnövekedett környezetterhelést a korrigált környezetterhelés görbével jellemeztük (4b. ábra). Ezért a kumulált környezetszennyezés megállapításánál figyelembe vettük a fűtőérték csökkenéséből eredő fogyasztásnövekedést [2].

* 1 bár atmoszferikus nyomáson 293K hőmérsékleten.

$$\kappa = \sum_{i=1}^n \kappa_i = \sum_{i=1}^n (([\phi_{O_2}]_i + [\varepsilon_{CO_2}]_i + [\varepsilon_{H_2O}]_i) \cdot \gamma_i), \quad (7)$$

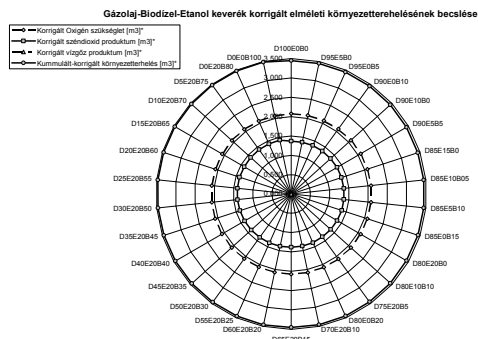
ahol

γ_i : A tüzelőanyag fűtőérték különbségéből származó fogyasztásnövekedés



4a. ábra

1 liter Etanol-benzin tüzelőanyag keverék, korrigált elméleti kumulált környezetterhelése
(forrás: saját szerkesztés)



4b. ábra

1 liter gázolaj-etanol-biodizel tüzelőanyag keverék elméleti kumulált környezetterhelése
(forrás: saját szerkesztés)

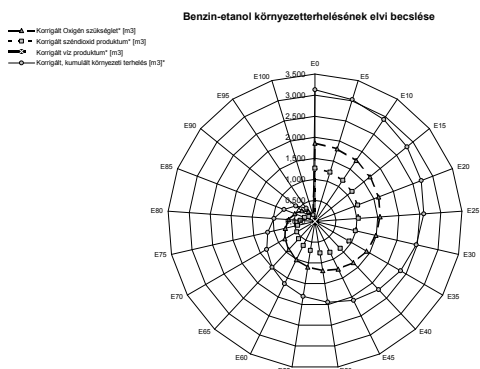
További megfontolásokat tettünk az ügyben, hogy a fosszilis tüzelőanyag keverék megújuló, széndioxid semleges részét hogyan modellezzük. A megújuló rész figyelembevételére tovább módosítottuk a kumulált környezetterhelési függvényt (8):

$$\kappa = \sum_{i=1}^n \kappa_i = \sum_{i=1}^n (([\phi_{O_2}]_i + \beta_i \cdot [\varepsilon_{CO_2}]_i + [\varepsilon_{H_2O}]_i) \cdot \gamma_i), \quad (8)$$

ahol

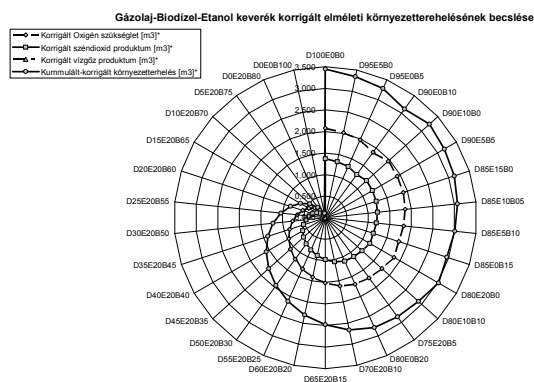
β_i : A tüzelőanyag komponens széndioxid semlegességét regisztráló döntési változó

Amennyiben a megújuló részarányt széndioxid-semlegesnek tartjuk, tehát $\beta_{\text{etanol}} = \beta_{\text{biodizel}} = 0$, akkor a kumulált károsanyag kibocsátás az alábbiakban alakul (5a. és 5b. ábra):



5a. ábra

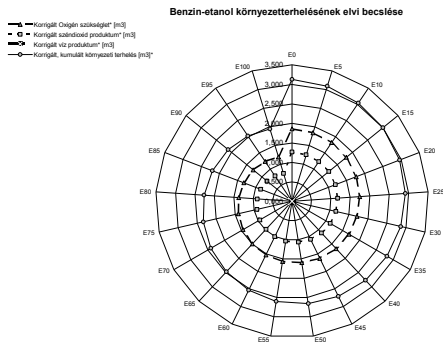
1 liter Etanol-benzin tüzelőanyag keverék elméleti, korrigált kumulált környezetterhelése
(forrás: saját szerkesztés)



5b. ábra

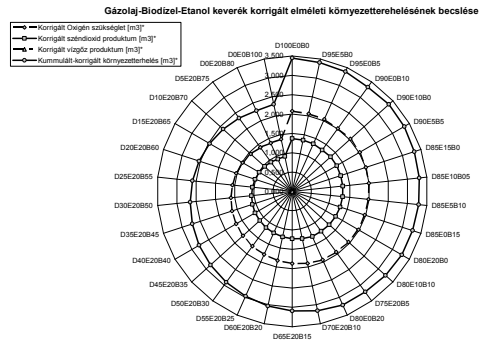
1 liter gázolaj-etanol-biodizel tüzelőanyag keverék elméleti, korrigált kumulált környezetterhelése
(forrás: saját szerkesztés)

Sajnos napjainkban a bioetanol, biodízel gyártási technológiák sem (termelés, fermentáció, szállítás) széndioxid-semlegesek. A biodízel termelés alatt 60% illetve a biodízel előállítás alatt 65% erejéig használnak foszilis energiát. [5]. Ezt az értet mutatja a 6a és 6b. ábrán bemutatott tapasztalati korrigált, kumulált környezetterhelési függvény.



6a. ábra

1 liter Etanol-benzin tüzelőanyag keverék gyakorlati, korrigált kumulált környezetterhelése (forrás: saját szerkesztés)

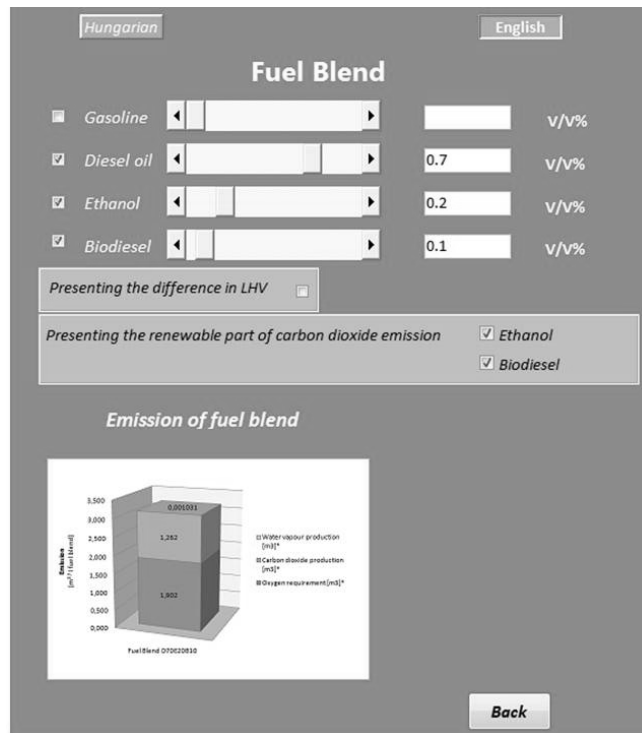


6b. ábra

1 liter gázolaj-etanol-biodízel tüzelőanyag keverék gyakorlati, korrigált kumulált környezetterhelése (forrás: saját szerkesztés)

4. Összefoglalás

A gépjárművekben foszilis tüzelőanyagot égetünk el. Ha létezne tökéletes égés, akkor csak CO₂ és H₂O keletkezne. A CO₂ üvegházhatást élénkítő gáz; csökkentése csak az elégett tüzelőanyag csökkentésével, illetve az elnyelők erősítésével valósítható meg.



Kumulált komplex környezetterhelés megjelenítése (forrás: képernyőrészlet a bemutatott számítógépes programból)

Cikkünk célja a közlekedési eredetű, fosszilis tüzelőanyag és megújuló tüzelőanyag keverékek komplex környezetterhelésének vizsgálata, a számítógépes szimuláció eredményeinek bemutatása. Cikkünk eredményeként elmondható, hogy sajnálatos módon a károsanyag kibocsátás csökkentése csak globálisan, társadalmi összefogás eredményeként születhet meg. Ilyen léptékű döntéseknél, sajnos, nehézkes a felelősök meghatározása és cselekvésre kényszerítése. Itt kell megemlíteni, hogy nem csak a hatékonyság-javító stratégiák preferálását (kisebb fogyasztású gépjárművek előnyben részesítését), hanem az elegendőségi stratégiák erősítését (egyéni közúti járműhasználat csökkentése) is a célok között kell szerepeltetni.

5. Irodalom

- [1] *Pischinger, R.: Thermodynamik der Verbrennungskraftmaschine*, Wien-New York, Springer Verlaag 1989
- [2] *Kovács Viktória Barbara et al.: Biogázok károsanyag kibocsátásának vizsgálata belső égésű motorban*, Műszaki Szemle, 2008 különszám, pp.218-221 ISSN 1454-0746
- [3] *Török Á.: Theoretical estimation of the environmental impact of biofuel mixtures*, Transport, 2009/2
- [4] *Zöldy, M.: Belsőégésű motorok alternatív motorhajtóanyagai*, BME OMIKK 2006 szeptember ISSN - 0866-6091
- [5] *Török Ádám, Zöldy Máté: Biotüzelőanyag keverékek környezetterhelésének elméleti becslése*, Műszaki Szemle 2009, ISSN 1454-0746, különszám p397-400
- [6] *Barabás I., Todorut, A., Csibi V. J.: Négy típusú bio-motorhajtóanyag gazdaságossági és károsanyag-kibocsátási paramétereinek értékelése*, Műszaki Szemle 45. szám, pp 3-10, 2009. ISSN 1454-0746
- [7] *Mészáros Ferenc: A hazai közúti közlekedés fejlődésének várható hatásai az energiafelhasználás és a környezetterhelés területén*, in: Orosz Zoltán, Szabó Valéria, Fazekas István (szerk.): Környezettudatos energia-termelés és –felhasználás, Debrecen, Magyarország, 2009.05.08-2009.05.09. MTA Debreceni Akadémiai Bizottság, 2009, ISBN 978-963-7064-20-3, pp. 182-187.

Kétfogú azometin-származékokkal képzett réz(II)-komplexek spektroszkópiai és termokémiai vizsgálata

Spectroscopic and Thermochemical Study of Some Cu(II)-complexes with Bidentate Azomethines

Studiul spectroscopic și termochimic ai unor complecși de Cu(II) cu derivați azometinici bidentăți

ifj. VÁRHELYI Csaba¹, KORECZ László², POKOL György³, MAJDIK Kornélia¹
LIPTAY György³, GRÜNWARD Ernő⁴, VÁRHELYI Csaba⁴

¹„Babeş-Bolyai“ Tudományegyetem, Kémia kar, Kolozsvár

²MTA Központi Kémiai Kutatóközpont, Budapest

³Budapesti Műszaki és Közgazdasági Egyetem, Budapest

⁴Erdélyi Múzeum Egyesület, Kolozsvár

Abstract

A number of 13 Cu(II)-complexes with bidentate azomethines (α -dioximes and thiosemicarbazones) were obtained and characterized by spectroscopic (FTIR, ESR) and thermochemical methods (TG, DTA, DTG), MS. ESR measurements show the fine stereochemistry of the regular and various distorted structures of the mentioned Cu(II)-complexes. Thermoanalytical and mass spectral measurement prove that the Cu(II)-complexes have a lower stability and various decomposition mechanism as those of other transition metal derivatives with analogous ligands.

Rezumat

S-au sintetizat un număr de 13 complecși de Cu(II) cu azometine bidentate (α -dioxime, tiosemicarbazone), și s-au studiat cu metode spectroscopice (FTIR, ESR), termochimice (TG, DTA, DTG) și MS. Structura lor este în general mai complicată ca la compușii similari formați cu alte metale 3d. Spectrele ESR arată structurile stereochemice uniforme și deformate foarte variate. Investigațiile termoanalitice și de spectrometrie de masă arată, că complecșii de Cu(II) în general se descompun la temperaturi mai scăzute, și au un mecanism de descompunere diferit față de compușii analogi cu metale 3d.

Kivonat

Kétfogú azometinikkel (α -dioximok, tioszemikarbazonok) 13 Cu(II)-komplexet állítottak elő és vizsgáltak spektroszkópiai (FTIR, ESR), valamint termokémiai (TG, DTA, DTG) és MS módszerekkel. Szerkezetük általában bonyolultabb, mint a többi 3d-fémekkel képezett hasonló vegyületeké. Az ESR (elektron-spin rezonancia) spektrumok utalnak a Cu(II) vegyületek nagyon változatos szabályos, és deformált sztereokémiai szerkezetére. A termoanalitikai és tömegspektrometriai vizsgálatok arra utalnak, hogy a Cu(II)-komplexek általában alacsonyabb hőmérsékleten bomlanak, és a többi 3d-fém analóg vegyületeitől eltérő mechanizmusok során hasadnak szét.

Kulcsszavak: Cu-azometin-származékok, α -dioximok, tioszemikarbazonok, ESR-vizsgálatok, hőbontás

Bevezetés

A 3 – 6 d átmenetifémek azometin-származékait gyakran párhuzamosan tanulmányozzák ugyanazon ligandummal. A Cu(II)-származékok termikus stabilitása sok esetben kisebb, mint a többi analóg vegyületeké,

egy- egyes fizikai-kémiai sajátosságai eltérnek egymástól. Jelentős számú mono- és polinukleáris termék ismert 2-, 3- és 4-fogú ligandumokkal. A Cu(II) elektronszerkezete: $[Ar]3d^9$ szabad, nem kompenzált „lyukelektronnal“ lehetővé teszi a Cu(II)-vegyületek finom szerkezetének tanulmányozását az elektron-spin rezonancia spektrumok segítségével.

A szerzők egy kísérlet-sorozat alkalmával elsőként néhány 2-fogú azometin-vegyület (α -dioximok és tioszemikarbazonok) Cu(II)-származékait vizsgálták meg spektroszkópiai (FTIR, ESR, MS), valamint termoanalitikai módszerekkel.

Az azometinek különböző egységes és vegyes származékai színes, vízben és több szerves oldószerben oldódó kristályos termékeket képeznek Cu(II)-sókkal. E vegyületek a komplexkémia, valamint a bioszervetlen kémia jelenlegi, rohamosan fejlődő szakaszában jelentős szerepet játszanak.

Kísérleti eredmények és értelmezésük

1. Néhány kétfogú azometin szintézise

a) α -dioximok

Legegyszerűbben α -diketonokból állíthatók elő hidroxilaminnal való főzés alkalmával alkoholos közegben. Erre a szintézisre főleg az aliciklikus dioximok esetén kerül sor. A vegyes alifás- és alifás-aromás α -dioximok szintézisekor közti termékként α -keto-oximokat alkalmazunk, utóbbiak az aktív metilén-csoportot tartalmazó ketonok izonitrozálásakor keletkeznek.

Kísérleteinkre általában 0,5 mól α -dioxim állt rendelkezésünkre.

b) Tioszemikarbazonok

0,1 mól monoketont 0,1 mól tioszemikarbazid és 0,05 mól Na-acetát 100 ml 70-80%-os Et-OH-os oldattal 3–5 órán át vízfürdön visszafolyós hűtővel ellátott lombikban forraljuk. A kicsapódó halvány sárga, kristályos terméket lehűlés és néhány órai állás után leszűrjük, és alkoholból átkristályosítjuk. Hozam: 40–75%.

2. Cu(II)-vegyületek

a) $CuX_2 \cdot DioxH_2$

Ezek az addíciós termékek acetonos közegben képződnek $CuCl_2$, illetve $CuBr_2$ -ből, a megfelelő α -dioximok hatására szobahőmérsékleten. Nem sikerült ugyanilyen típusú vegyületeket más rézsók: CuF_2 , $Cu(N_3)_2$, $Cu(NCO)_2$, $Cu(NCS)_2$ jelenlétében előállítani. E vegyületek víz hatására azonnal elbomlanak, barna színű $[Cu(DioxH)_2(H_2O)_2]$ oldatok képződése közben [1, 2].

b) $Cu(DioxH)_2$

E vegyületek alkoholos közegben keletkeznek egyes aliciklusos dioximokkal. Barna színű termékek. Jól oldódnak sok szerves oldószerben. A szintézisnél a molarány $CuX_2 : DioxH_2 = 1:2$. A reakció szobahőmérsékleten megy végbe. Alifás α -dioximokkal nem sikerült egységes termékeket előállítani.

c) $CuCl_2(R-TSC)_2$

0,01 mól $CuCl_2$ és 0,02 mól R-TSC elegyét 2-3 g Na-acetát jelenlétében 50-80 ml alkoholban oldjuk, és az előbb ismertetett módon vízfürdön 2–3 óráig forraljuk. A kiváló barna kristályos terméket néhány órai állás után leszűrjük, híg alkohollal (1:10) mossuk, és levegőn szárítjuk [3-5]. Az előállított rézvegyületeket az 1-es számú táblázatban jellemeztük.

1. táblázat. Réz(II)-azometinek

Szám	Képlet	Számított mól tömeg	Hozam (%)	Mikroszkopikus jellemzés
1.	$CuCl_2 \cdot DH_2$	250,6	50	Zöld szemcsék
2.	$CuBr_2 \cdot DH_2$	339,5	50	Zöld szemcsék
3.	$CuCl_2 \cdot Me-Et-DioxH_2$	264,4	50	Zöld hasábok
4.	$CuBr_2 \cdot Me-Et-DioxH_2$	353,3	40	Olívaöld prizmák
5.	$CuCl_2 \cdot Me-Benz-DioxH_2$	326,4	55	Zöld tűk
6.	$CuBr_2 \cdot Me-Benz-DioxH_2$	545,3	40	Sárgászöld hasábok

Szám	Képlet	Számított móltömeg	Hozam (%)	Mikroszkopikus jellemzés
7.	CuCl ₂ •Me-Prop-DioxH ₂	278,4	35	Zöld prizmák
8.	CuBr ₂ •Me-Prop-DioxH ₂	367	40	Olívaöld szemcsék
9.	[Cu(HeptoxH) ₂]	373,9	30	Barna prizmák
10.	[Cu(OctoxH) ₂]	401,9	35	Barna hasábok
11.	[Cu(Ciklo-C ₅ -TSC) ₂ Cl ₂]	364,9	40	Barna prizmák
12.	[Cu(Me-Prop-TSC) ₂ Cl ₂]	293,7	35	Barna hasábok
13.	[Cu(Ciklo-C ₆ -TSC) ₂ Cl ₂]	392,9	45	Barna prizmák

DH₂: dimetil-glioxim; Me-Et-DioxH₂: metil-etil-dioxim; Me-Benz-DioxH₂: metil-benzil-dioxim; Me-Prop-DioxH₂: metil-propil-dioxim; HeptoxH₂: cikloheptán-dion-dioxim; OctoxH₂: ciklooktán-dion-dioxim; Ciklo-C₅(-C₆)-TSC: Ciklopentanon-, Ciklohexanon-tioszemikarbazon

Analízis: Δ(Cu-elméleti – Cu-gyakorlati) % = 0 – 0,3% (Komplexonometriásan: EDTA).

FTIR-spektroszkópai vizsgálatok

Az α-dioxim származékok FTIR spektrumai viszonylag egyszerűek. A funkciós csoportok rezgései: ν_{C=N}, ν_{C=O}, ν_{O-H}, δ_{O-H...O} jelentős eltolódást mutatnak a szabad ligandumokéhoz viszonyítva. A ν_{Cu-N}, ν_{Cu-Cl}, ν_{Cu-Br}, a δ_{Cl-Cu-Cl} és a ν_{Br-Cu-Br}, rezgések a [CuX₂•DioxH₂] komplexek esetén a távoli IR-ben jelentkeznek. Ez azt jelzi, hogy a réz pentakoordinált.

A tioszemikarbazonok Cu(II) spektrumai bonyolultabbak. A ν_{N-H}, ν_{C=N}, ν_{C=S} rezgések eltolódásai a szabad ligandumokéhoz viszonyítva csak 10–30 cm⁻¹. Ezek jelzik az R–TSC-ok bidentát jellegét. Néhány Cu(II)-azometin fontosabb IR sávját a 2. táblázatban tüntettük fel. A [Cu(II)(DioxH)₂] vegyületek a δ_{O-H...O} rezgések alapján koplánáris szerkezetűek.

A [Cu(R–TSC)₂Cl₂] komplexek transz-[Cu(NS)₂] komplexeknek felelnek meg, N, S-donoratomokkal.

2. táblázat. Fontosabb FTIR-spektroszkópai adatok

Rezgés	[CuCl ₂ •DH ₂]	[Cu(HeptoxH) ₂]	[Cu(ciklo-C ₅ -TSC) ₂ Cl ₂]	[Cu(ciklo-C ₆ -TSC) ₂ Cl ₂]
ν _{OH}	3305 ie 3214 ie	–	–	–
ν _{NH₂}	–	–	3300 e	3360 e
ν _{NH}	–	–	3180 e	3190 e
ν _{C=N}	1608 gy	1570 e	1525 k	1530 k
δ _{O-H...O}	–	1680 – 1700 gy	–	–
ν _{NO}	1321 k 1194 e	1230 e 1100 e	–	–
δ _{NCS}	–	–	1260 k 1230 k 1155 k	1250 k 1225 k 1140 k
γ _{CH}	707 ie	740 k	730 k	740 k
ν _{CuN}	524 k	515 k 469 k	520 k	525 k
ν _{CuCl}	313 ie	–	325 k	320 k
δ _{Cl-Cu-Cl}	171 k 150 k	–	180 k	175 k
δ _{N-Cu-N}	–	250 k	255 k	235 k

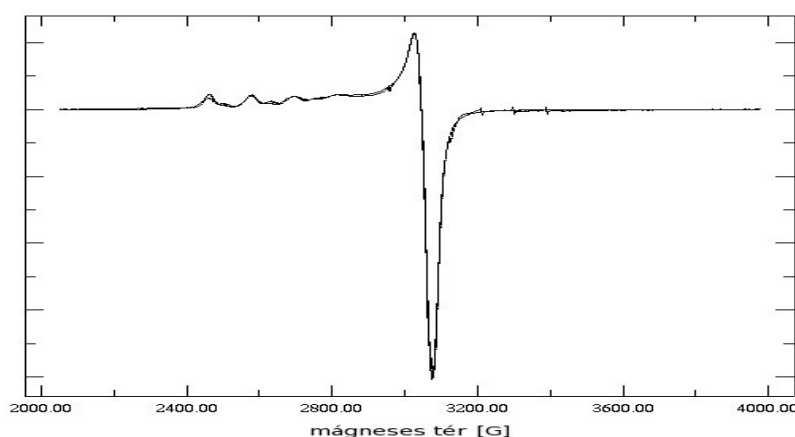
ie = igen erős, e = erős, k = közepes, gy = gyenge

ESR-vizsgálatok

Az átmenetifémek paramágneses ionjai közül a vanádium(IV): VO²⁺ (3d¹), a molibdén(V): MoO³⁺ (4d¹), valamint a Cu²⁺ (3d⁹) konfigurációjú ún. „lyukelektron“-nal adnak szerkezet-vizsgálatokra alkalmas ESR-spektrumokat. Az előbbi ionok ESR-spektrumai főleg biológiai, illetve iparilag is fontos katalitikus folyamatok vizsgálatára adnak lehetőséget. A réz-vegyületek ESR-spektrumai a biológiai problémák mellett hasznos adatokat szolgáltatnak e vegyületek szerkezetére, szimmetriájára is (síknégyzetes, oktaéderes, ritkább

esetben tetraédres mononukleáris, valamint di-, tri-, tetranukleáris képződmények Cu–Cu, Cu–X–Cu-kötésekkel, utóbbi, pl. a $\text{CuX}_2\text{-}\alpha$ -dioxim komplexek, X = Cl, Br (acetonos közeg)).

A teljes ESR analízishez ún hígított egykristály spektrumokra lenne szükség, azonban ezek előállítása meglehetősen körülményes, és gyakran nem is lehetséges. Vizsgálatainkat 77 K-re kvencselt („quenchen“: hűtés nagyon alacsony hőmérsékletű folyadékba való mártással) oldatokon végeztük. A spektroszkópai paramétereket szimulációval határoztuk meg. Az 1. ábrán egy ilyen spektrumot és a hozzá tartozó szimulációt mutatunk be. A szimulációk során figyelembe vettük mindkét réz (^{63}Cu , ^{65}Cu) izotópot, arány: 1:2. Esetenként klaszter képződést is tapasztaltunk. A spektrumoknál a \mathbf{g} tenzor axiális szimmetriát mutat, a $g_{\text{par}} > g_{\text{perp}} > 2$ egyenlőtlenség minden esetben teljesült vizsgált rendszereinkben is, leggyakrabban négyzetes-planáris szerkezet alakult ki. A spektrumok szuperpozícióval írhatók le, és miután a mérőleges tartomány vonalai egyik esetben sem hasadtak fel, ezért a mérőleges paraméterek a párhuzamos értékeknél lényegesen pontatlanabbak, különösen igaz ez a mérőleges réz-csatolásra. Néhány Cu(II)-komplex ESR eredményeit a 3. táblázatban foglaltuk össze.



1. ábra

[CuCl₂•Me-Benz-DioxH₂] oldat 77 K-en felvett kísérleti és számított ESR spektruma

3. táblázat. ESR eredmények

Szám	Komponens A				Komponens B				Arány w _A /w _B
	g _⊥	g _∥	A _{cu,⊥} [G]	A _{cu,∥} [G]	g _⊥	g _∥	A _{cu,⊥} [G]	A _{cu,∥} [G]	
1	2,1604	2,3612	32,911	138,750	*2,0751	*2,0751	*0,000	*0,000	1,670
2	2,1435	2,4114	31,566	113,693	*2,0786	*2,3203	*12,416	*51,412	1,430
5	2,0837	2,4103	0,000	112,259	2,0818	2,3584	9,104	120,487	2,900
11	2,0824	2,2,3558	20,8246	142,537	*2,0855	*2,4586	*35,411	*80,425	3,240
12	2,0191	2,1684	21,2199	164,500	2,0496	2,2186	18,647	144,692	2,230

Tömegspektrometriai vizsgálatok

A fent említett Cu(II)-azometinek közül az oxim-származékok tömegspektrumaiban megjelennek a szabad oximokra jellemző molekulaionok (DioxH_2)⁺, a megfelelő dehidratációs termékek: furazánok, nitrilek m/z csúcsai (10-30%), valamint egy sor C_nH_m szénhidrogén töredékion jele. A szokásos gyors MS-módszerrel kevesebb m/z értéket találunk. A lassúbb Elktro-Spray eljárással a felvett spektrumokban megjelenik egy sor addíciós termék is. Például a [Cu(HeptoxH)₂] molekula esetén a [Cu(HeptoxH)]⁺ ráhelyeződik a [Cu(HeptoxH)₂] kiinduló anyagra: [Cu(HeptoxH)₂]•[Cu(HeptoxH)]⁺, [Cu(HeptoxH)₂]•[Cu(HeptoxH)]⁺₂, [Cu(HeptoxH)₂]•[Cu(HeptoxH)]⁺₃. A szabaddá váló α-dioximok nem addicionálódnak.

A különböző Schiff-bázisok réz(II) kelátjainak MS-spektrumaiban jóval több m/z csúcs található, általában szűkebb m/z tartományban. Az összetétel függvényében az izotóp-effektus is jelentkezik (^{63}Cu : 69,1%, ^{65}Cu : 30,9%), ami megkönnyíti egyes csúcsok azonosítását.

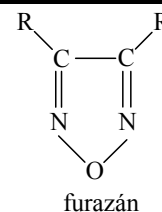
4. táblázat. Fontosabb tömegspektrometriai adatok

Vegyület	m/z
CuCl ₂ •DH ₂	28(A) 25%, 41(B) 74%, 42(C) 100%, 68(D) 17%, 82(E) 26%, 98(F) 27%, 116(G) 44%
CuBr ₂ •DH ₂	28(A) 30%, 41(B) 26%, 42(C) 70%, 68(I) 25%, 82(E) 18%, 98(F) 36%, 116 (G) 57%
[Cu(HeptoxH) ₂]	28(A) 30%, 41(B) 30%, 67(D) 40%, 82(E) 22%, 137(F) 45%, 155(G), 219(H) 10%, 374(I) 60%, 591(K) 40%, 593(K) 35%, 783,2(K) 35%, 785(K) 30%, 827(K) 100%, 829(K) 60%,
[Cu(Ciklo-C ₅ -TSC) ₂ Cl ₂]	28(A) 36%, 41(B) 32%, 43(C) 42%, 67(D) 18%, 82(E) 36%

A: N₂; B: CH₃-CN; C: CH₃-C(=N)-H; D: CH₃-C(=N)-CH₃;

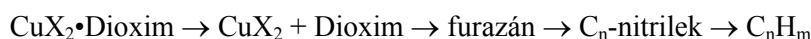
E: CH₃-C(=N)-C(=N)-CH₃; F: furazán; G: szabad dioxim; H: Cu(DioxH);

I: Cu(DioxH)₂; K: kondenzációs termékek



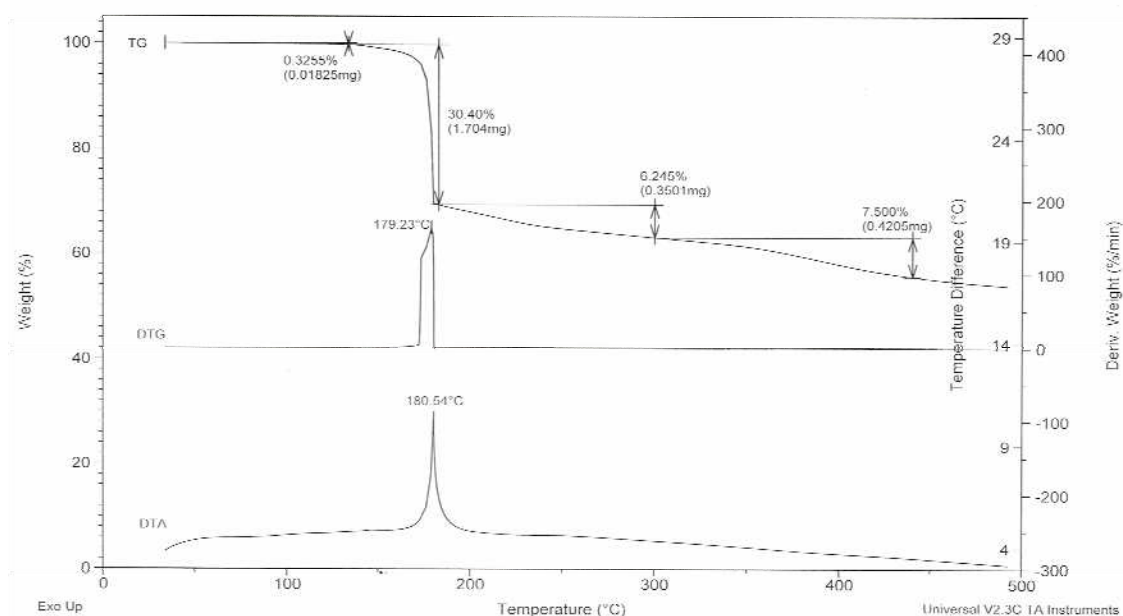
Termoanalitikai vizsgálatok

A Cu(II)-azometin-származékok termikus viselkedését nagymértékben befolyásolja a fémhez kapcsolódó ligandumok száma és természete. A termoanalitikai vizsgálatok: TG, DTA, DTG, azt igazolják, hogy a termikus stabilitás a legkisebb a CuX₂•Dioxim származékok esetén.

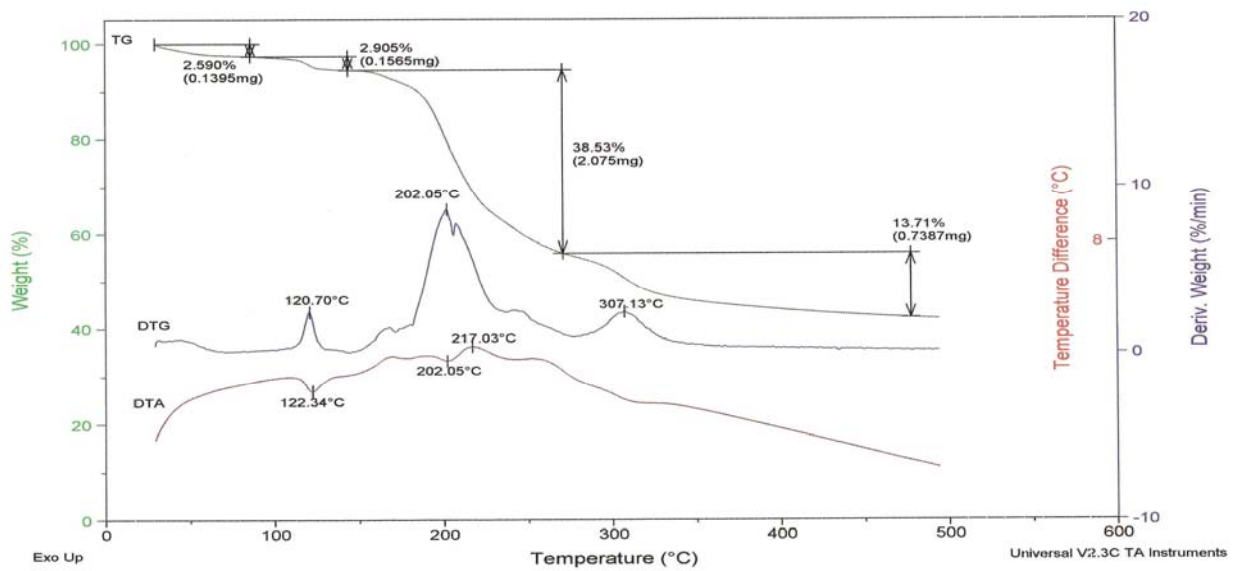


Ezeknek a származékoknak a TG görbéjén egyetlen lépcső jelentkezik, amelyeknek a formája ideálisnak tekinthető a bomlási folyamat kinetikai adatainak kiszámítására.

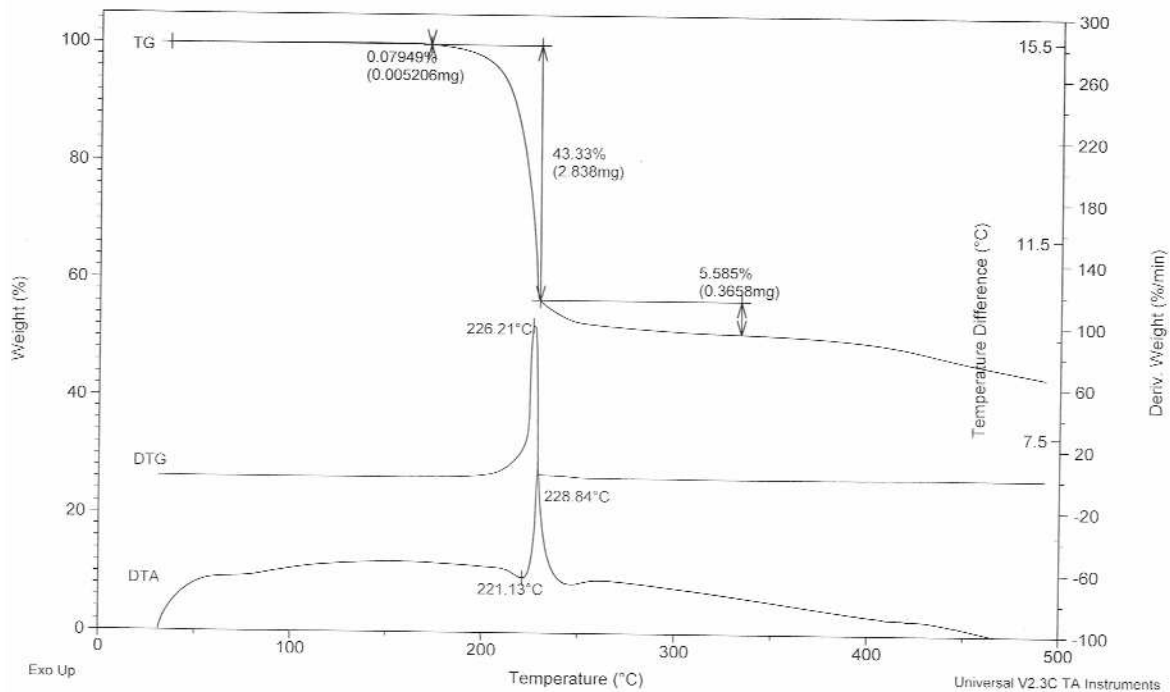
A Schiff-bázisokkal képezett rézkomplexek termikus stabilitása általában nagyobb az előbb említett vegyületekéénél. A TG-görbék 180–350°C között több lépcsőből állnak, általában 2–5 lépcső, exo- és endo folyamatoknak megfelelően. Ezért az általános bomlási folyamatok kinetikai értelmezése jóval több nehézségbe ütközik. Egy néhány hőbontási folyamatot a 2–4 ábrákon szemléltetünk, az eredményeket pedig az 5-ös táblázatban foglaltuk össze.



2. ábra
A CuCl₂•DH₂ komplex hőbontása



3. ábra
A [Cu(HeptoxH)₂] komplex hőbontása



4. ábra
A [Cu(Ciklo-C₅-TSC)₂Cl₂] komplex hőbontása

5. táblázat. Termoanalitikai adatok

TG	$\text{CuCl}_2 \cdot \text{DH}_2$	$\text{CuBr}_2 \cdot \text{DH}_2$	$[\text{Cu}(\text{HeptoxH})_2]$	$[\text{Cu}(\text{Ciklo-C}_5\text{-TSC})_2\text{Cl}_2]$
Próba (mg)	6,5495	6,5012	5,6061	5,3869
Termikus stabilitás				
Δt (°C)	20 – 180	20 – 165	20 – 140	20 – 130
Δm (%)	0	0	0	5,3
1. lépcső				
Δt (°C)	185 – 225	170 – 220	150 – 180	190 – 250
Δm_1 (%)	43,3	33,49	30,40	38,53
2. lépcső				
Δt (°C)	230 – 330	220 – 340	190 – 400	260 – 450
Δm_2 (%)	5,6	12,4	13,75	13,7
Maradék				
t (°C)	500	300	500	500
m%	48,8	39	48	42,4
DTG				
t (°C)	226,2	224	179,2	120,70 202,05 307,13
DTA				
t (°C)	228,8 (exo) 221,1 (endo)	225 (exo)	180,5 (exo)	122 (endo) 202 (endo) 217,03 (exo)

Fűtési sebesség: 10°C/perc

Atmoszféra: nitrogén.

Megjegyzés

E dolgozatot előzetes közleménynek szánjuk a réz(II) bi- és polidentát azometin-származékok spektroszkópai és termikus összehasonlító vizsgálatára vonatkozó kísérletsorozatra. A kutatásokat lehetőségek szerint röntgen vizsgálatokkal is kiegészítjük.

Irodalom

- [1] M. Bélombé, M. Novotny, *Inorg. Chem.*, **19**, (1980), 2470
- [2] D. J. Hodgson, *Progress Inorg. Chem.*, **19**, (1975), 173
- [3] P. K. Nanda, D. Ray, *Inorg. Chim. Acta*, **358**, (2005), 4039
- [4] S. Padhye, G. B. Kauffman, *Coord. Chem. Rev.*, **63**, (1985), 127
- [5] J. S. Casas, M. S. Garcia-Tasende, J. Sordo, *Coord. Chem. Rev.*, **209**, (2000), 197