

Molnár Árpád

molnar.arpad1@chello.hu

Halász László

halasz.laszlo@zmne.hu

ARANYSZOL BEVONATÚ VEGYI ÉRZÉKELŐK ALKALMAZHATÓSÁGA A KATONAI EGYÉNI VÉDŐESZKÖZÖK VÉDŐKÉPESSÉGÉNEK VIZSGÁLATÁRA

Absztrakt

A NATO erők alkalmazhatóságát a mérgező harcanyagokkal vagy ipari mérgező anyagokkal szennyezett környezetben az egyéni védőeszközök védelmi képessége határozza meg. Az egyéni védőeszközök e paramétereit mind a fejlesztés mind pedig a rendszerben tartás időszakában ellenőrizni kell. A szerzők ezt a fontos paramétereit az egyéni védőeszközök speciális érzékelőkkel vizsgálták bisz(2-kloroetil)szulfiddal. A vizsgálat interdigitális elektródákat alkyl-tióllal stabilizált aranyszollal vonták be. A szolban az arany részecskék tipikus mérete 3-4 nm volt. A vizsgálatok előtt az érzékelők minőségét egy Transzmissziós elektronmikroszkópián és Elektrokémiai impedancia spektroszkópián alapuló eljárással ellenőriztük. A cikkben az egyéni védőeszköz e fontos paramétereinek meghatározására javasolunk egy katonai érzékelőt használó alternatív módszert.

Applicability of NATO forces in environment contaminated with Chemical Warfare Agents or Toxic Industrial Chemicals is determined by the protective capability of their individual protective equipments (IPE). This parameter of IPE should be checked during development and lifetime in the army. Authors have investigated this important parameter of IPE with specific sensors. The examination was carried out in air contaminated with bis(2-chloroethyl) sulfide. The gold sol covering interdigital electrodes of chemical sensors examined was stabilized with alkyl-thiol. In sol, the typical size of gold particles was between 3 and 4 nm. Qualification of the sensors before the examination was checked by the use of a procedure basing on Transmission Electron Microscopy and Electrochemical Impedance Spectroscopy. For determining this important parameter of IPE, an alternative method using military chemical sensor was proposed.

Kulcsszavak: *Szenzor, érzékelő, arany, nanorészecske, bőrvédő eszköz, szol, bisz(2-kloroetil)szulfid ~ sensor, gold, nanoparticles, skin protection device, sol, bis(2-chloroethyl) sulfide*

BEVEZETÉS

A NATO hadműveleteit, az erői ellen irányuló fenyegetések tudatában tervezi és vezeti. Erőinek nem csak a hagyományos támadásokkal szembeni védelemre, de huzamosabb időn keresztül a műveleti tevékenység folytatására a mérgező harcanyagok, biológiai harcanyagok és ipari mérgező anyagok hatásának kitett környezetben is képesnek kell lenni. Ezen anyagok elleni védekezés hatékonyságát alapvetően meghatározza a bőrvédő eszközök védőképessége.

A védőképesség rendszeres vizsgálata szükséges mind a fejlesztés, mind a rendszerben tartás időszakában. Ezért a Honvédelmi Minisztérium Fejlesztési és Logisztikai Ügynökség Technológiai Igazgatóság (HM FLÜ TI) gyakorlatában a fejlesztési eredmények ellenőrzése épp úgy jelen van, mint az alkalmazók által felvetett műszaki problémák vizsgálata és kezelése.

A Honvédelmi Minisztérium háttérintézeteinél 2007-ben végrehajtott szervezeti változtatások nyomán kialakult személyi feltételek, valamint a rendelkezésre álló, egyre szűkülő pénzügyi források megkövetelik az egyszerűbb és olcsóbb, ugyanakkor megbízható vizsgálati eljárások kutatását és alkalmazását.

A vegyivédelmi szakterületen sajátos helyzet kialakulása várható a 93 M vegyivédelmi védőruha készletek tárolása területén. Az eszközök egy része raktári készletként fogja elérni a szavatossági idejének lejártát. Ha a szükségleteknek megfelelő mennyiségű új eszköz beszerzésére nem lesz lehetőség, ami valószínűsíthető, a HM FLÜ TI-nek reálisan kell számolnia a szavatossági idő meghosszabbítására irányuló igényekkel. Mindez azt jelenti, hogy sürgető aktualitása van a katonai bőrvédő eszközök védőképességének vizsgálati eljárásai műszaki, gazdasági és személyi vonatkozásainak kutatására.

Ebbe a kutatási-fejlesztési irányvonalba illeszthetők, a kémiai érzékelőkkel végzett kutatások, amelyek szorosan kötődnek a nanoszerkezetű anyagokkal folytatott kutatások területén jelentkező eredményekhez. A mikro- és nano-méretű (részecskeméret: 10^{-6} – 10^{-9} m) „objektumokkal” végzett kutatások során egyfelől az anyagok olyan új különleges tulajdonságait ismerik meg, amelyek csak erre a mérettartományra jellemzők, másfelől új vagy a különleges körülményekre adaptált meglévő módszerekkel és technikákkal érnek el eredményeket. [1]

Az érzékelők világát a hordozók, az érzékelő anyagok, a működési elvek és a műszaki megvalósítások változatossága jellemzi. Természetesen igaz ez a vegyi érzékelőkre is. [2]

A vegyi érzékelők kialakítását tekintve a jellemzően olcsó és egyszerű hordozó típusok az egymásba fogazott fésűs úgynevezett interdigitális elektródák, amelyek a dielektrikum kapacitásának és vezetőképességének mérésére alkalmasak. [3]

Az interdigitális elektródák bevonására a közkedvelt szol-gél módszer elterjedten alkalmazott. [1] Ez a módszer többek között alkalmas vékony rétegek, nagyon finom és különleges alakú porok, valamint rendkívül porózus aerogélek kialakítására is. [2]

Az arany széles körben használatos nemesfém a szenzorgyártásban és a mikroelektronikában, mert nemcsak jó vezetőképességgel rendelkezik, hanem alkalmas önszerveződő anyagok létrehozására is. [1,4] A nanoméretű aranyrészecskék szabályozott előállítása jól ismert az irodalomban. [5,6]

A vizsgált érzékelők esetében az interdigitális elektródákra felvitt érzékelő anyag alkil-tiollal stabilizált arany szol volt. Az ilyen vegyi érzékelő típusoknál megfigyelték, hogy az érzékelő anyagban lévő arany nanoszemcsék méretének meghatározó hatása van a vezetőképességre. [7] Az optimális szemcseméret a vonatkozó irodalmi adatok alapján 1 és 5 nm közzé esik. [8]

A szemcseméret meghatározására jól bevált technológia a Transzmissziós Elektron-Mikroszkópos (TEM) vizsgálat. [1,2,9]

Az elkészült érzékelőket az elektrokémiai reakciók mechanizmusainak és különböző, például önszerveződő rétegek vizsgálatában sikerrel alkalmazott [10] Elektrokémiai Impedancia Spektroszkópiás (EIS) vizsgálatnak vetettük alá.

Az impedancia spektroszkópia lehetővé teszi összetett folyamatok egyidejű vizsgálatát, a dielektromos tulajdonságok megváltozásának nyomon követését és az optimális mérési helyek meghatározását.

Az impedancia spektrumok ábrázolása Nyquist (ImZ vs. ReZ) valamint Bode ($|Z|$ vs. f és θ vs. f) módban történik. Az impedancia kétféle ábrázolása közötti összefüggés:

$$\tan \theta = \frac{\text{Im}(Z)}{\text{Re}(Z)}, \text{ ill. } |Z| = \sqrt{\text{Re}(Z)^2 + \text{Im}(Z)^2}$$

ahol:

Z: Az impedancia

f: A frekvencia

ReZ: Az impedancia reális része

ImZ: Az impedancia képzetes része

Θ : Az impedancia vektor reális tengellyel bezárt szöge

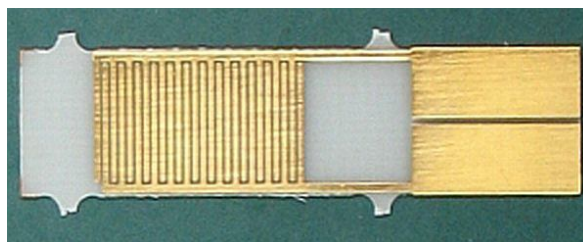
Eredmények bemutatására a spektrum Bode ábrázolását részesítettük előnybe.

A katonai gyakorlatban a vegyivédelmi bőrvédő eszközök védőképességének vizsgálatát bis(2-kloroetil)szulfid-dal (Sm) végzik, ezért a toluolra telített légtérben minősített érzékelők alkalmazhatóságát Sm-mel szennyezett légtérben vizsgáltuk.

MÓDSZEREK

Az érzékelők elkészítése [11]

A vizsgálati célra alkalmazott kémiai érzékelők hordozói mindenesetben az Auter Elektronika Kft. által legyártott interdigitális elektródák voltak. A polimer alapra hagyományos nyomtatott áramkörök készítmény technológiával alakították ki a néhány μm vastagságú réz elektródamintázatot. Az 1 cm^2 felületű interdigitális elektródák (1. ábra) fogazatainak szélessége 0,5 mm volt. A 13 pár fogazatú kialakítást 15 μm fogközi távolság jellemezte.



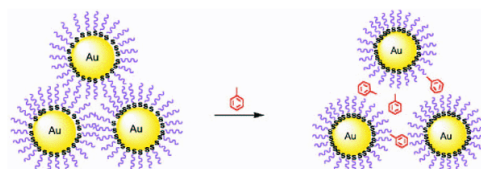
1. ábra. Interdigitális elektródák

Az érzékelő anyag előállítása az irodalomban is ismert, és más kutatócsoportok által már érzékelő készítésre alkalmazott kétfázisú kémiai redukciós Brust-Schiffrin módszerrel történt [5,6,9]

A szintézis lényege, hogy az AuCl_4 -t vizes oldatból tetra-oktil-ammónium-bromid tenzides fázistranszferrel toluolos oldatba viszik és NaBH_4 -al redukálják tiol jelenlétében. A nanorészecskék méretét az arany-tiol aránnyal szabályozzák.

Az alkil-tiollal stabilizált arany nanorészecskéket tartalmazó szol levegőn hosszú ideig stabil marad és többnyire az egyszerű szerves vegyületekhez hasonló módon kezelhető.

Az nanoarany-szollal bevont interdigitális érzékelők működésének alapja, hogy az alkil-tiol bevonat elszigeteli egymástól a nanoméretű aranyrészecskéket. Az így kialakított dielektrikum ellenállása nagyobb a tisztán aranyat tartalmazónál. Ha az érzékelőt például toluollal szennyezett légtérbe helyezzük a szennyező anyag bekerül az egymástól szigetelt aranyrészecskék közé, ami megváltoztatja a dielektrikum elektromos tulajdonságát. A folyamatot a 2. ábra szemlélteti.



2. ábra. A toluol adszorpciója a szolban [7]

Az érzékelő minősítése

A vegyi érzékelő készítéséhez előállított szolban az arany nanoszemcsék méretét Morgagni 268D Transzmissziós elektron-mikroszkóppal határozták meg. [12]

A Transzmissziós elektron-mikroszkópos vizsgálatok során nagy energiájú elektronsugár halad át egy vékony mintán, többek között információt biztosítva a minta részecskeméret eloszlásáról. [2]

Az előállított vegyi érzékelők Elektrokémiai Impedancia Spektroszkópiás vizsgálatára az MTA KK Elektrokémiai laboratóriumában került sor. A Solartron 1286 potenciosztát és a Solartron 1250 frekvenciaválasz analizátorból álló műszerrel 10 mérési pont/dekád felbontásban, a 0,1 Hz – 65 kHz frekvenciatartományban végezték a méréseket. 10 mV amplitúdójú szinuszos bemeneti potenciáljelet adva az érzékelőre mérték az autointegrációval szabályozott áram válaszjelet. Az impedancia mérés vezérlése a Zplot szoftverrel, az

impedancia spektrum ábrázolása és kiértékelése Zview szoftverrel történt. Az eredményeket alátámasztó diagramok az alapadatok importálását követően MS Excel szoftverrel ábráztuk.

Az érzékelőket párhuzamos RC körrel modelleztük. Az ellenállást és a kapacitást egy adott frekvencián az impedancia értékek valós és képzetes részéből a következő összefüggések alapján számoltuk:

$$R = \frac{\operatorname{Re}(Z)^2 + \operatorname{Im}(Z)^2}{\operatorname{Re}(Z)}$$

valamint:

$$C = \frac{-\operatorname{Im}(Z)}{\omega \cdot (\operatorname{Re}(Z)^2 + \operatorname{Im}(Z)^2)}$$

ahol:

C: A kapacitás

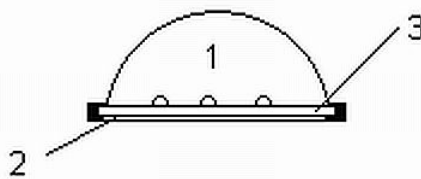
R: Az ellenállás

$\omega = 2\pi f$

Vizsgálatok szennyezett légtérben

A katonai bőrvédő eszközök védőképességét bisz(2-kloroetil)szulfid (Sm) tesztanyaggal határozzák meg. Az anyag szoba hőmérsékleten színtelen viszkózus folyadék. Sűrűsége: $1,2963 \text{ g/cm}^3$. A tiszta anyag atmoszférikus forráspontja $217,5 \text{ }^\circ\text{C}$, olvadáspontja $14,5 \text{ }^\circ\text{C}$, csaknem szagtalan, de már nyomnyi szennyeződés sárga színt ad a folyadéknak. Szerves oldószerekben, alkoholban jól, vízben gyakorlatilag nem oldódik $0,8 \text{ g/l}$. [13]

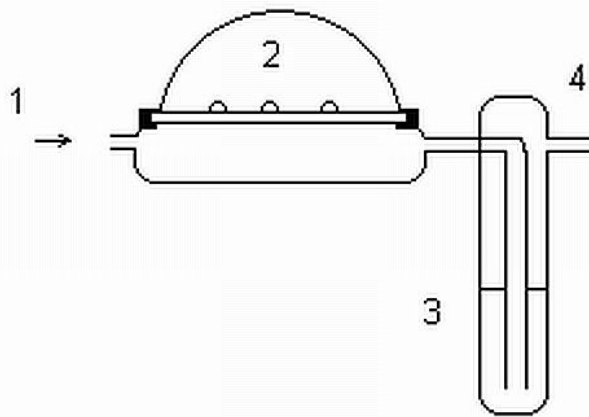
A katonai bőrvédő eszközök védőképességét átütés vizsgálat során meghatározható átütési idővel jellemzik. A vizsgálat klasszikus elrendezését szemlélteti az 3. ábra.



3. ábra. Katonai bőrvédő eszköz anyagának átütés vizsgálata.
1: Tesztanyag-cseppek, 2: Indikátorpapír 3: Vizsgálati minta

Az eljárás lényege, hogy a minta eszkből kivágott mintegy 5 cm^2 felszínű vizsgálati minta színére tesztanyagot cseppentenek, amely az anyagon átjutva az indikátor papír színváltozását okozza. A felcseppentéstől a színváltozásig eltelt időt nevezik az átütési időnek. Az eljárás rövid leírása is jól érzékelteti az eredmény bizonytalanság.

Az átütés vizsgálat egyik legkorszerűbb módszerének a gázkromatográffal ellenőrzött eljárást nevezhetjük. A vizsgálat elrendezését a 4. ábrán láthatjuk.



4. ábra. Katonai bőrvédő eszköz anyagának átütés vizsgálata gázkromatográfval (elvi vázlat). 1: Tiszta levegő belépése, 2: Tesztanyag-cseppek
3: Elnyelő közeg, 4: A levegő kilépése a szűrő irányába.

Az eljárás lényege, hogy a minta eszközből kivágott vizsgálati minta színére tesztanyagot cseppentenek, amelyet miután az anyagon átjut és keveredik a tisztított levegővel oldódik az elnyelő közegben. A rendszerből kilépő levegőt természetesen szűrik. Az átütési idő meghatározásához az elnyelő közegből vesznek mintát, amelynek tesztanyag tartalmát gázkromatográfval vizsgálják. Ebben az esetben az átütési időnek a tesztanyag felcseppentésétől az adott fajlagos koncentráció ($4 \mu\text{g}/\text{cm}^2/24$ óra) kialakulásáig eltelt időt tekintik.

A rendszer természeténél fogva nagyfokú precizitást és szakértelmet igényel, mert túl azon, hogy a levegőáramot úgy kell beállítani, hogy a vizsgálati mintára gyakorolt szívása elhanyagolható legyen, a drága laboratóriumi műszert is kalibrálni kell a tesztanyagra. A vázolt eljárás jól alkalmazható nagyszámú sorozatok vizsgálatára, de beszerzési ára meglehetősen magas, és éves technikai kiszolgálásának (karbantartás, fogyóanyag pótlása stb.) költsége elérheti a milliós nagyságrendet is.

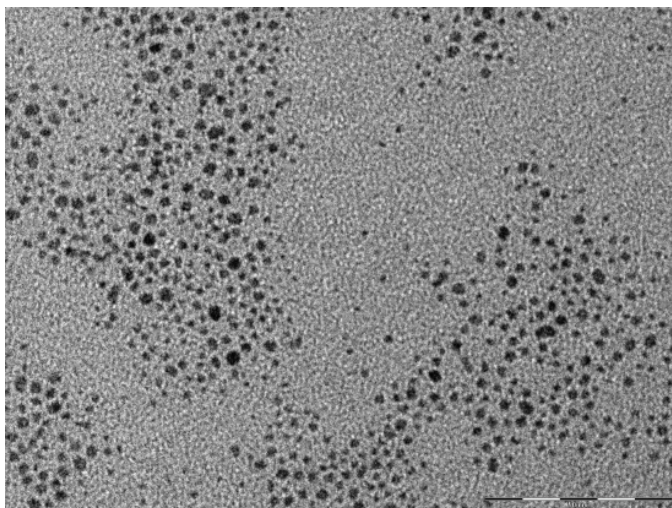
A vizsgálat során az Sm-mel szennyezett légtér koncentrációjának beállítása egy dinamikus koncentráció beállító készülékkel történt. A szennyezett légtérből vett minták Sm tartalmát egy Varian 3800 Gázkromatográfból (GC) és 1200 MS/MS kombinált tömegspektrométerből (MS) kialakított GC-MS berendezéssel mértük.

Az Sm-mel szennyezett légtérben végzett vizsgálatokra HM FLÜ Technológiai Igazgatóságának Vegyi laboratóriumában került sor az MTA KK Felületmódosítás és Nanoszerkezetek Osztálya által biztosított mérőberendezéssel. A berendezés a Zplot szoftvervezérlésű Solartron 1286 potenciosztát és a 1250 frekvenciaválasz analizátor berendezésekből került kialakításra. A kételektródos elrendezésben 10 mV amplitúdójú szinuszos potenciáljelet adva az érzékelőre, mértük az áram válaszjelet.

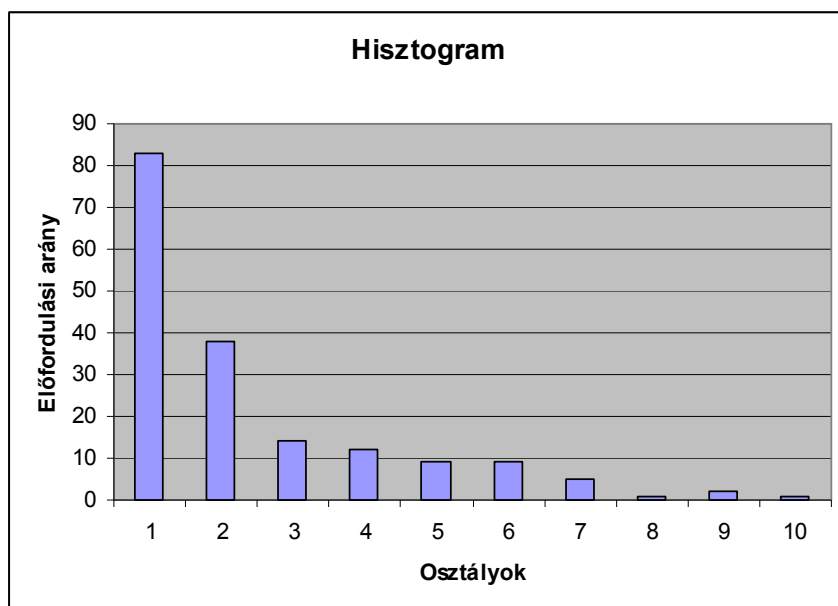
EREDMÉNYEK

Az érzékelők minősítése

Az elkészített arany nanoszolokban a részecskeméret meghatározást a transzmissziós elektronmikroszkópos felvételek alapján végezték (5. ábra). A kiértékelő szoftver felületintervallumokba tartozó részecskéket számlál meg, majd ábrázolja a felületi intervallum-előfordulási arány függvényét. (6.ábra)



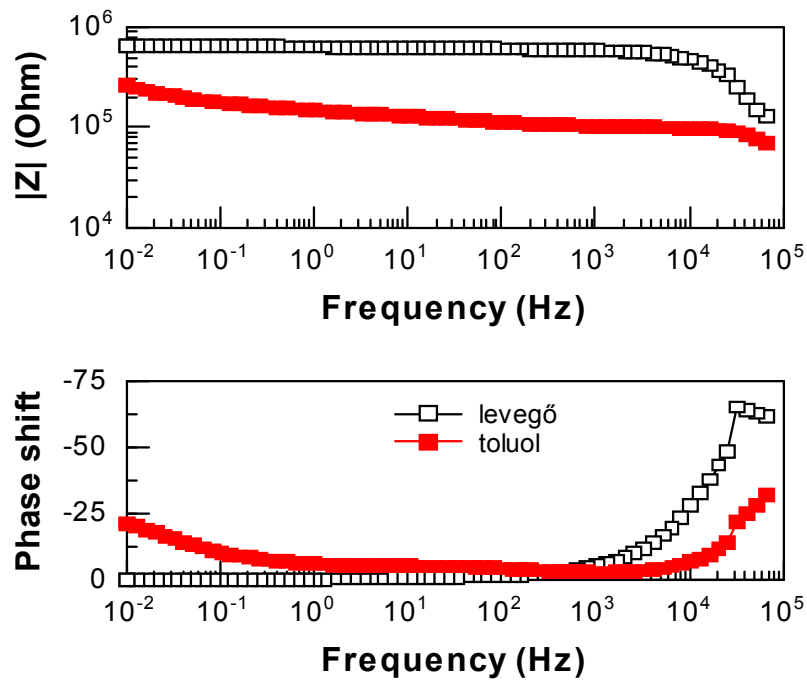
5. ábra. TEM felvétel a szolról 50 nm-es skálával [12]



6. ábra. A részecske felület előfordulási arány [12]

A TEM felvétel alapján a meghatározott átlagos részecskeátmérő 3-4 nm volt. (6.ábra)

Elektrokémiai impedancia spektroszkópiás vizsgálat eredményeként jól látható a levegőn és a toluolra telített légtérben mért impedancia különbsége, ami 1 Hz és 1 kHz között meghaladja 6×10^5 Ohmot.



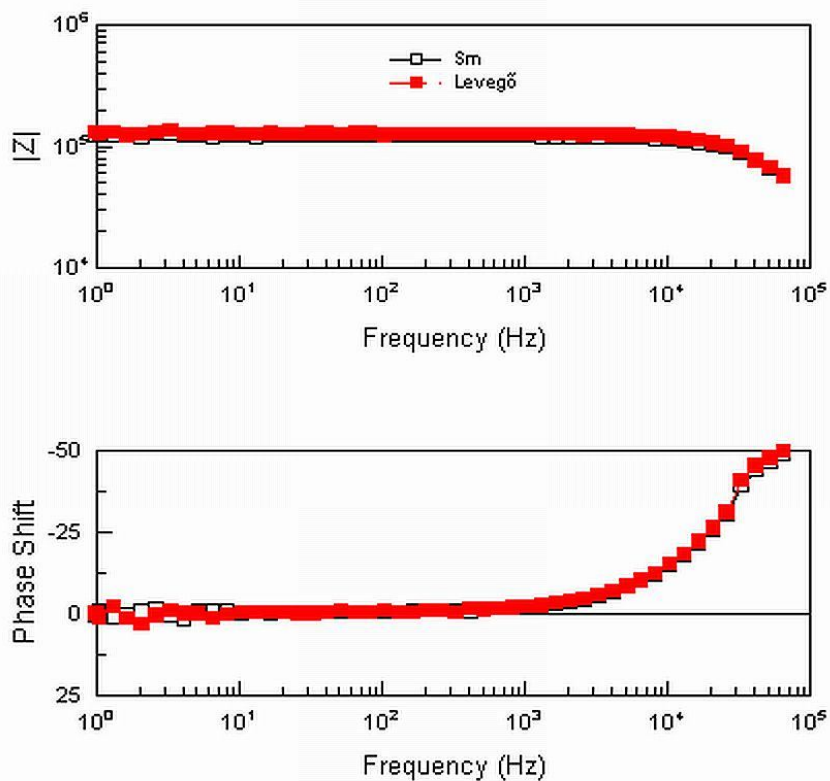
7. ábra. A vegyi érzékelő tiszta levegőn és toluolra telített levegőn mért EIS spektrumának Bode ábrázolása [14]

Vizsgálatok szennyezett légtérben

A mérőeszközzel toluolra telített levegőn mért egyik jellemző EIS spektrumot a 7. ábrán mutatjuk be. A 8. ábrán az ábrázolásban nem látható a levegőn és Sm-mel szennyezett légtérben mért magnitúdók különbsége ezért célszerű bevezetni az R_{rel} relatív ellenállás változás fogalmát, amivel jellemezhető az érzékenység. [2,3]

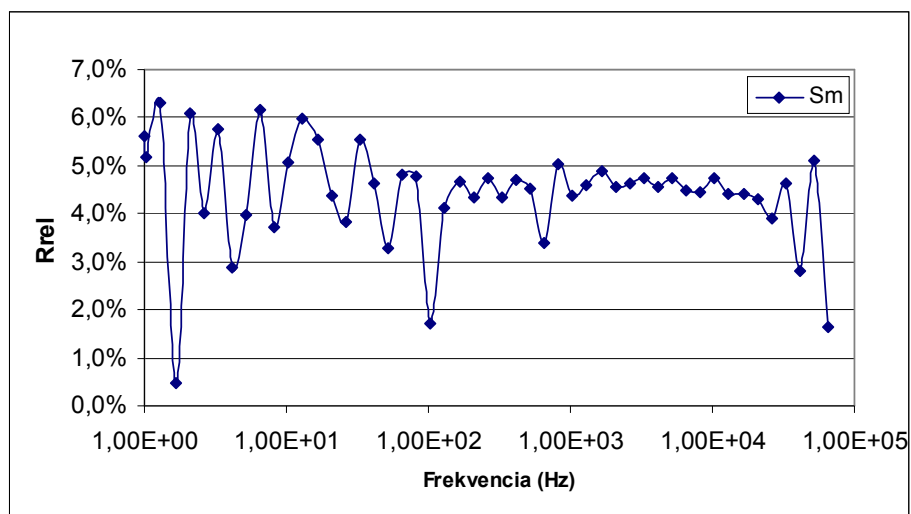
$$R_{rel} = \frac{R - R_a}{R}$$

Ahol: R_a : Az ellenállás az analizált anyaggal szennyezett légtérben
 R : Az ellenállás levegőn.



8. ábra. A vegyi érzékelő tiszta levegőn és Sm-mel szennyezett levegőn mért EIS spektrumának Bode ábrázolása [14]

Az alkil-tiollal stabilizált arany nanorészecskékkal bevont vegyi érzékelő esetében a relatív ellenállás változást a 9. ábrán mutatjuk be



9. ábra. A vegyi érzékelőn mért relatív ellenállás változása a frekvencia függvényében ábrázolva

A 9. ábrán jól látható, hogy a zaj miatt 1 kHz-nél vagy a felett érdemes a vegyi érzékelő koncentráció-relatív ellenállás változás függését felvenni.

A vizsgálat során mért Sm koncentrációkat az 1 táblázatban adjuk meg.

1.táblázat. Sm szennyezetségi adatok

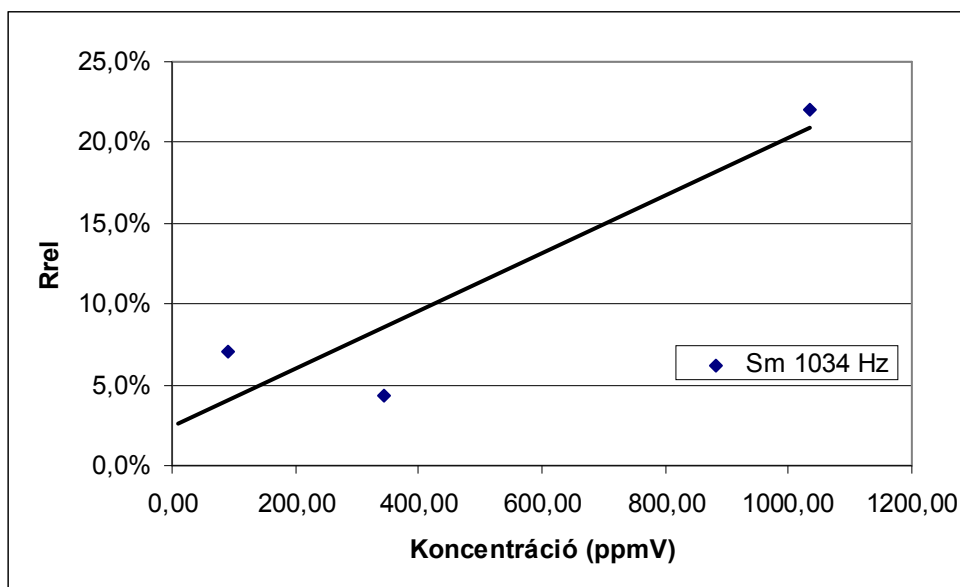
Koncentráció		Rrel
ng/ml	ppmV	1038,6 Hz
549,5	90,1	7,1%
2100,0	344,4	4,4%
6300,0	1033,2	22,0%

Az Sm koncentráció és a 1038,6 Hz-en mért relatív ellenállásokat a következő diagramon mutatjuk be. (10. ábra) A diagram adatait lineáris regresszió módszerével közelítettük.

Az egyenes egyenlete: $R_{rel} = 2,93 \times 10^{-5} \times K + 0,02406$

ahol a K: Az Sm koncentráció ppmV-ben megadva

A korreláció értéke: $r = 0,91846$



10. ábra. A vegyi érzékelő koncentráció-relatív ellenállás változás karakterisztikája

AZ EREDMÉNYEK ÉRTÉKELÉSE

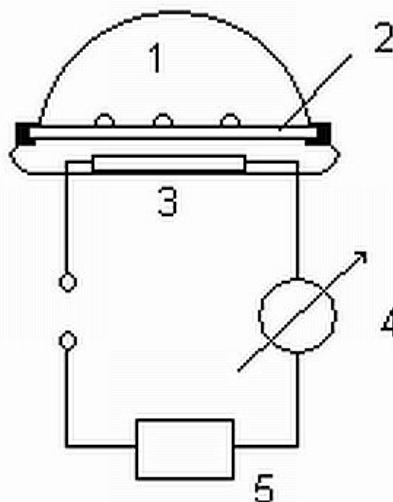
A vizsgált alkil-tiollal stabilizált aranyzszollal bevont vegyi érzékelő típusoknál megfigyelték, hogy az érzékelő anyagban lévő arany nanoszemcsék méretének meghatározó hatása van a

vezetőképességre. [7] Az optimális szemcseméretet az irodalomban 1 és 5nm közé esik.[8] A TEM vizsgálatok eredményeként az átlagos részecskeátmérő 3 - 4 nm volt, ami alapján megállapíthatjuk, hogy a vizsgált szol alkalmazható az interdigitális elektródákon.

Az elektrokémiai impedancia spektroszkópiás mérés eredménye jó egyezést mutat a korábbi mérések eredményeivel igazolva, hogy a vegyi érzékelők elkészítésekor az érzékelő anyag felvitele során a megfelelő borítottságot, [6,9] úgy alakították ki, hogy az arany nanorészecskék a művelet közben nem aggregálódtak.

A katonai bőrvédő eszközök átütés vizsgálatainak gyakorlatából és követelményéből kiindulva meghatározhatjuk a C_h átütési koncentrációt, amely nem más, mint a detektálási oldalon kialakított térfogatban 24 óra alatt megjelenő Sm tömege. Ha figyelembe vesszük, hogy a vizsgálati minta felülete 5 cm^2 és egy legfeljebb 1 cm magas ilyen alapterületű hengerben helyezzük el a vizsgálatunk során használt érzékelőt, akkor a gázkromatográfus vizsgálatoknál előírt követelményt alapul véve a $C_h = 4 \mu\text{g}/\text{cm}^3/24 \text{ óra}$.

Az elrendezés vázlatát a 11. ábrán szemlétetjük.



11. ábra. Javasolt mérési elrendezés az átütés vizsgálatra
1: Tesztanyag-cseppek, 2: Vizsgálati minta 3: Érzékelő 4: Indikátor műszer
5: Adatfeldolgozó egység

A vegyi érzékelő koncentráció-relatív ellenálás változás karakterisztikáját vizsgálva megállapíthatjuk, hogy $C_h = 656 \text{ ppmV}$ koncentráció a lineáris regresszióval illesztett egyenes közel közepén található, ami mérés technikailag kellemesnek mondható.

KÖVETKEZTETÉSEK

A TEM és EIS technológián alapuló eljárással minősített alkiltiollal stabilizált nanoarany szol bevonatú vegyi érzékelők alkalmasak definiált körülmények között a katonai bőrvédő eszközök védőképességének vizsgálatára és az alkalmazott bis(2-kloroetil)szulfid tesztanyag megbízható detektálására. Erre a következtetésre alapozva javasolható a fent vázolt, vegyi

érzékelővel jelzett átütés vizsgálati módszer bevezetése, amely természetesen megköveteli az eljárás részletes kidolgozását.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A szerzők köszönetüket fejezik ki Dr. Felhősi Ilonának, Trif Lászlónak, Molnár-Vörös Nikoletta és Dr. Németh Péter, az MTA Kémiai Kutatóközpont műszereinek használatáért, az eredmények értékelésében nyújtott tanácsokért, valamint az NKTH-nak a METANANO projekt támogatásáért.

Irodalomjegyzék

- [1] A. Csanády, E. Kálmán, G. Konczos: Bevezetés a nanoszerkezetű anyagok világába. ELTE EÖTVÖS KIADÓ, Budapest, 2009.
- [2] K. Kalantar-zadeh, B. Fry: Nanotechnology-Enabled Sensors. Springer Science+Business Media, LLC, New York, 2008.
- [3] P. Pang, J. Guo, S. Wu, Q. Cai: Humidity effect on the dithiol-linked gold nanoparticles interfaced chemiresistor sensor for VOCs analysis. *Sensors and Actuators B* 114 (2006) 799–803.
- [4] J. Rivera-Gandı, C.R. Cabrera: Self-assembled monolayers of 6-mercapto-1-hexanol and mercapto-n-hexyl-poly(dT)18-fluorescein on polycrystalline gold surfaces: An electrochemical impedance spectroscopy study. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 605 (2007) 145–150.
- [5] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D.J. Schiffrin, R.J. Whyman: Synthesis of Thiol-Derivatized Gold Nanoparticles in a two-phase Liquid-Liquid system, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1994) 801-802.
- [6] A.W. Snow, H. Wohltjen: Colloidal Metal-Insulator-Metal Ensemble Chemiresistor Sensor *Anal. Chem.* 1998, 70, 2856-2859
- [7] R.R. Smardzewski, N.L. Jarvis, A.W. Snow, H. Wohltjen: "Metal-Insulator-Metal Ensemble (MIME) Chemical Detectors", *Nanotech2004 Nanotechnology Conference & Trade Show, Proceedings Vol. 3*, pp. 163- 4, Boston, 7-11 March 2004.
- [8] M.G. Ancona, A.W. Snow, E.E. Foos, W. Kruppa, R. Bass: Scaling Properties of Gold Nanocluster Chemiresistor Sensors. *IEEE Sensors Journal*, vol. 6, No. 6, (2006).
- [9] N.Molnár Vörös, R. Patakfálvi, I. Dékány: Alkylthiol-functionalized gold nanoparticles for sensing organic vapours: The connection between the adsorption isotherm and the sensor resistance. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 329 (2008) 205–210.
- [10] J.M. McIntyre, H.Q. Pham: Electrochemical impedance spectroscopy; a tool for organic coatings optimizations *Progress in Organic Coatings* 27 (1996) 201-207.
- [11] Készítette: L. Trif,

[12] Mérte: P. Németh

[13] Halász, L.; Grósz, Z.: ABV védelem; Egyetemi jegyzet, ZMNE, Budapest, 2001

[14] Mérte: I. Felhősi