

ZRÍNYI MIKLÓS
NEMZETVÉDELMI EGYETEM

Molnár Árpád mérnök alezredes

**Automatizálható integrált
radiológiai és vegyi érzékelők**

Doktori (PhD) Értekezés

témavezető:

Prof. Dr. Halász László DSc. egyetemi tanár

Prof. Dr. Halász László, DSc
egyetemi tanár

2010. Budapest

TARTALOMJEGYZÉK

BEVEZETÉS	1
I. FEJEZET	
KATONAI RADIOLÓGIAI ÉS VEGYI ÉRZÉKELŐK	7
I.1. Radiológiai érzékelők.....	7
I.2. Vegyi érzékelők.....	9
II. FEJEZET	
ALKILTIOLLAL STABILIZÁLT NANOARANY SZOL BEVONATÚ VEGYI ÉRZÉKELŐK VIZSGÁLATA.....	17
II.1. Bevezetés.....	17
II.2. Módszerek	25
II.3. Eredmények.....	28
II.4. Az eredmények értékelése.....	30
II.5. Következtetések.....	31
III. FEJEZET	
ELJÁRÁS KATONAI INTEGRÁLT VEGYI ÉRZÉKELŐ ELŐÁLLÍTÁSÁNAK MINŐSÍTÉSÉRE.....	32
III.1. Bevezetés	32
III.2. Módszerek.....	36
III.3. Eredmények	38
III.4. Az eredmények értékelése	42
III.5. Következtetések	43
IV. FEJEZET	
FOSZFORSAVÉSZTEREK VIZSGÁLATA KATONAI KÍSÉRLETI INTEGRÁLT VEGYI ÉRZÉKELŐVEL.....	45
IV.1. Bevezetés	45

IV.2.	Módszerek.....	49
IV.3.	Eredmények	52
IV.4.	Az eredmények értékelése	53
IV.5.	Következtetések	57
V. FEJEZET		
KATONAI KÍSÉRLETI INTEGRÁLT ÉRZÉKELŐ ALKALMAZHATÓSÁGÁNAK		
VIZSGÁLATA A KATONAI BŐRVÉDŐ-ESZKÖZÖK ANYAGÁNAK		
ELLENŐRZÉSÉRE.....		
		58
V.1.	Bevezetés.....	58
V.2.	Módszerek	62
V.3.	Eredmények.....	63
V.4.	Az eredmények értékelése.....	64
V.5.	Következtetések.....	67
ÖSSZEGZETT KÖVETKEZTETÉSEK		
		69
ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK		
		71
AZ ÉRTEKEZÉSBEN BEMUTATOTT EREDMÉNYEK FELHASZNÁLÁSÁRA		
VONATKOZÓ AJÁNLÁSOK.....		
		72
AZ ÉRTEKEZÉS TÉMÁJÁVAL KAPCSOLATOS SAJÁT PUBLIKÁCIÓK		
		73
FELHASZNÁLT IRODALOM		
		75
FÜGGELÉK.....		
		82

BEVEZETÉS

A XX. század végére végbement katonapolitikai változások legfontosabb jellemzője, hogy ma már nem a hagyományos, az egymással szemben álló két nagyhatalom, illetve azok szövetségeseinek hadseregei által okozott fenyegetésekkel kell leginkább számolnunk.

A tömeghadseregeket fokozatosan felváltják a kisebb létszámú, modernebb felszereléssel rendelkező önkéntes haderők. A hagyományos értelemben vett országok, ország csoportok között vívandó háborúk eltűnése mellett, a fegyveres konfliktusok átalakultak a Föld különböző helyein, kisebb térségekre korlátozott olyan háborús konfliktusokká, amelyben vagy félkatonai szervezetek küzdenek egymással, vagy korszerűnek ítélt, jól felszerelt hadseregek kerülnek összeütközésbe gerillacsapatokkal, terrorista vagy félkatonai jellegű csoportokkal.

A fegyveres konfliktusok jellemzőinek, valamint a tudományos és ipari fejlődésnek köszönhetően új és megújult hadviselési módok jelentek meg.

Ezek között is az információs műveletek (INFORMATION OPERATIONS – IO) az egyik legújabb hadviselési mód, melynek döntő fontosságú elemei az információs fölény, információs uralom és vezetési fölény megszerzése. [1]

Az információs fölény kivívása az információk megszerzésével, birtoklásával, az ellenfélnél gyorsabb és hatékonyabb feldolgozásával, valamint felhasználásával, illetve eredményesebb védelmével érhető el.

Az információs műveletek eszközrendszerébe illeszthetők a felügyelet nélkül hagyható szenzorrendszerek, amelyeknek működése elképzelhetetlen speciális érzékelők alkalmazása nélkül. Ilyenek például a radiológiai és a vegyi érzékelők.

Az ilyen érzékelők szükségességét az sem kérdőjelezheti meg, hogy a nemzetközi szervezetek által felügyelt nonprolifációs egyezmények és leszerelési programoknak [2-5] köszönhetően, a tömegpusztító fegyverekkel mért támadások veszélye lecsökkent.

Sajnos egyfelől az egyezményeken kívül maradtak olyan országok, amelyek rendelkeznek tömegpusztító fegyverekkel. Másfelől terrorista szervezetek, amelyek elhelyezkedését behatárolni, tevékenységüket követni, megfigyelni nehéz, törekednek

arra, hogy tömegpusztító fegyvereket szerezzenek meg, amelyeket szimbolikus vagy gazdasági célpontok ellen használnának fel. [6]

Ennek következtében továbbra is számolni kell a veszéllyel, hogy véletlen vagy szándékos tevékenység eredményeként mérgező-, biológiai harcanyagok, ipari mérgező anyagok, valamint nukleáris létesítményekből származó radioaktív izotópokkal szennyezett anyagok kerülhetnek ki a környezetbe.

Az ipari üzemek, nukleáris létesítmények ellen elkövetett támadások, terrorcselekmények következtében kiszabaduló anyagokkal nagy területeket lehet veszélyeztetni, és azok légtérbe juttatásával a polgári lakosság által lakott területek szennyezése is bekövetkezhet.

Alapvető elv az, hogy az Észak-atlanti Szerződés Szervezete (North Atlantic Treaty Organization: NATO) a hadműveleteit, az erői ellen irányuló fenyegetések tudatában tervezi és vezeti. Azonban a nem az 5. cikkely szerinti válságkezelési műveletek során is fennállhat annak kockázata, hogy rombolódott ipari üzemekből, nukleáris létesítményekből az egészségre ártalmas anyagok szabadulnak ki. Következésképpen a NATO erőknél nem csak a hagyományos támadásokkal szembeni védelemre, de huzamosabb időn keresztül folytatott műveleti tevékenységre is képesnek kell lenni a mérgező harcanyagok, biológiai harcanyagok és ipari mérgező anyagok hatásának kitétt, vagy éppen nukleáris létesítményekből származó radioaktív izotópokkal szennyezett környezetben.

Az előzőekben említett körülményeket figyelembe véve, elengedhetetlen az ezen anyagok elleni védekezés képességének olyan irányú fejlesztése, amely magába foglalja a veszélyforrások jelzését, felderítését, monitorozását, valamint az egyéni és kollektív védelem eszközeinek alkalmazását.

A vegyivédelmi (a ma használt terminológia szerint: Atom-, Biológiai- Vegyi (ABV)) laboratóriumok intenzív fejlesztése világszerte a környezeti minták szennyező anyag tartalmának meghatározására és monitorozására szolgáló egyszerű, gyors és megbízható eljárások kidolgozására irányul.

A kutatók a jelentős előrelépéseiket az információs technológia, a biotechnológia és a nanotechnológia eredményeire támaszkodva teszik meg.

A bio- és az infotechnológia a köznapi életben is elterjedt fogalmak. A közvélemény ismeri a bio- és informatikai technológia fogalmát, és a hétköznapi életben élvezi ezek eredményeit.

A nanotechnológia is kezd tért nyerni, a köznapi életben már hűtőgép típust hirdetnek baktériumölő ezüst nanobevonattal és gyümölcscentrifugát nanoszűrővel.

A nanotechnológia mint kifejezés, a fogalom alaposabb ismerete nélkül kezd divatszóvá válni.

A „nano” görög eredetű szó (nanos: törpe), a mértékegységek nevében az utótagként szereplő mértékegység ezermilliomod részét jelenti ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$).

A vegyészek és a biológusok napi rutinnal dolgoznak mind a természetben előforduló, mind az ember alkotta nanoméretű objektumokkal.

Ilyen objektumok például:

- Az atommagok (átmérők: 1–7 fm);
- A szilícium atom (átmérője a kristály szerkezetben: 0,24 nm);
- A vízmolekula (legnagyobb átmérője: 0,37 nm);
- A szén nanocsövek (átmérőjük: 0,7–3 nm);
- A dezoxiribonukleinsav (DNS) molekula (átmérője 2 nm);
- A fehérjék (átmérője 6 nm);
- A tranzisztor (mérete egy integrált áramkörben 100 nm);
- Az állati sejt (átmérője: 2–20 μm);
- Az emberi hajszál (átmérője 50–100 μm). [7]

A nanotechnológia első népszerű leírásai a spontán vagy szándékos beavatkozást követő önszerveződésre képes nano-mechanizmusokról szóltak. Ezt az időszakot a passzív nanoszerkezetek (fullerének, szénnaocsövek) megjelenése kísérte. Manapság már az aktív nanoszerkezetek, mint az érzékelők (sensors) vagy a molekulatranszportot megvalósító hatóanyagszállítók (Drug delivery) kerültek a nanotechnológia fókuszába, és a háromdimenziós (3-D) nanoszerkezetek és rendszerek is feltűntek a tudományos láthatáron. [6]

A nanotechnológiai alkalmazások leírásában az interdiszciplinitás dominál. Egyszerre jelenik meg a nanotudomány (nanoscience), a nanotervezés (nanoengineering), a

nanotervezéssel készült anyagok, a biotechnológia, a szupramolekulák tudománya (supramolecular science) és az önszerveződés. Számolva az említett különböző területeken jelentkező eredmények szinergikus hatásával, várható a molekuláris szintű nanorendszerek és önszerveződés színrelépése. [6]

Katonai alkalmazásként számolhatunk például:

- A mobil nanorobotokkal, amelyek molekuláris szintű szerkezetek, szaporodó képességgel;
- A nanoszámítógépekkel, amelyeket magas fokú mesterséges intelligencia, automatikus építési- és kutatási képesség jellemez;
- A módosított és mesterségesen előállított organizmusok;
- A sejtekbe beépülő, a DNS-t és a fehérjeszintézist befolyásoló nanorobotokkal;
- A betegségek és öregedés megszüntetésével;
- A neuronokba beépülő nanorobotokkal;
- Agyi implantátumokkal a memória növelésére vagy kommunikáció céljára;
- A gép és az ember összekapcsolásával. [7]

A katonai nanotechnológiai alkalmazások várhatóan az ABV védelem területén is meg fognak jelenni.

A detektálás és a diagnosztika eszköztárában a szenzorok szerepe jelentősen növekszik.

A fizikai védelmet a multifunkcionális, érzékelőkkel támogatott integrált egyéni védőeszköz biztosítja.

A mentesítés történhet a szennyezés bekövetkezését megelőzően felvitt bevonattal vagy a szennyezés bekövetkezését követően érzékelőkkel indítva kibocsátott mentesítő anyaggal. A nagy volumenű mentesítő képességgel a meglévő mérgező harcanyag készletek megsemmisítése terén továbbra is számolhatunk.

Az ABV védelemhez kapcsolódó egészségügyi tevékenységhez kapcsolódó, a nanotechnológiai eredményeken alapuló diagnosztikát gyors eredmények, korábbi diagnózis, érzékenység és kevesebb téves pozitív jelzés jellemzi, míg a terápia

hatékonyságát a célirányos szelektivitás, a fokozatosság és a szövet és sejt specifikusság biztosítja. [6]

A fenti kutatási-fejlesztési irányvonalba illeszthető, az olyan automatizálható integrált radiológiai és vegyi érzékelők kutatása és fejlesztése, amelyek gazdaságos és hazailag megvalósítható korszerű megoldásokat kínálnak a fontos ABV feladatok végrehajtásához.

Értekezésemben áttekintem a radiológiai és a vegyi érzékelőkkel kapcsolatos kutatások helyzetét. Az érintett területek nagyságára és bonyolultságára tekintettel kísérleti munkámat a vegyi érzékelőkre fókuszáltam. Az értekezésemben a vegyi érzékelőkhöz kapcsolódó területen elért eredményeimről számolok be.

Munkám során célul tűztem ki, hogy:

- Az elektrokémiai impedancia spektroszkópia módszerével interdigitális elektródákra felvitt alkiltiollal stabilizált aranyszol nanoszerkezetű vegyi érzékelő-anyagot vizsgálok;
- A transzmissziós elektronmikroszkópos és az elektrokémiai impedancia spektroszkópos vizsgálati módszereken alapuló új minősítő eljárást dolgozok ki katonai automatizálható integrált vegyi érzékelők előállításának ellenőrzésére;
- Az elektrokémiai impedancia spektroszkópia módszerével katonai kísérleti integrált vegyi érzékelőket vizsgálok foszforsavészterekkel szennyezett légtérben;
- Alkiltiollal stabilizált aranyszol érzékelő-anyagú katonai integrált vegyi érzékelő alkalmazásával új vizsgálati módszert dolgozok ki a katonai bőrvédő-eszközök anyagainak minősítésére.

Az elvégzett irodalom és szabadalom kutatás alapján megállapítottam, hogy az érzékelő-anyagot nanotechnológiai módszerrel célszerű előállítani.

Az érzékelő anyag tulajdonságai illetve az érzékelés közben az interdigitális elektródák elektromos jellemzői változásainak megfigyelésére a korábbiakban más által már alkalmazottnál jobb lehetőséget kínáló módszert kellett keresni. A módszernek elő kellett segíteni, a vizsgált anyagokhoz alkalmazható frekvencia tartományok behatárolását.

Ezt a módszert az elektrokémiai impedancia spektroszkópia eljárásában találtam meg.

Az így kidolgozott eljárást különböző idegmérgekre és hólyaghúzó mérgező harcanyagokra alkalmaztam.

Munkám során szükség volt a laboratóriumi vegyszerek és eszközök mellett nemcsak dinamikus mérgező harcanyag koncentráció beállító berendezésre, de számos más nagyérzékenységű kémiai analitikai berendezés és módszer alkalmazására.

Vizsgálataim során a beállított mérgező harcanyag koncentráció ellenőrzéséhez gázkromatográf-tömegspektrométer (GC-MS) berendezést, a nanoszerkezetű anyagok jellemzéséhez transzmissziós elektronmikroszkópot és a dinamikus fényszórás módszerét alkalmazó műszert használtam.

A tudományos munkám eredményei várhatóan felhasználhatók lesznek az új nanoszerkezetű anyagok kutatásában és fejlesztésében, a vegyi érzékelők előállításának ellenőrzésére, a vegyi érzékelőkkel működő kimutató eszköz kifejlesztésére és a katonai bőrvédő-eszközök anyagi védőképességének meghatározására.

I. FEJEZET

KATONAI RADIOLÓGIAI ÉS VEGYI ÉRZÉKELŐK

I.1. RADIOLÓGIAI ÉRZÉKELŐK

A vizek (ivóvíz, felszíni vizek, talajvíz), aeroszolok, élelmiszerek és más környezeti minták radionuklid tartalmának meghatározására és monitorozására szolgáló egyszerű, gyors és megbízható eljárásoknak napjainkban különlegesen megnőtt a jelentősége.

A nukleáris létesítményekből (nukleáris erőművek, nukleáris polgári és katonai kutatóintézetek), továbbá nukleáris kísérletek, esetleg robbantások során radioizotópokkal szennyezett anyagok kerülhetnek a környezetbe.

Ezen radionuklidok közül a radiocézium, de különösen a radiostroncium (^{90}Sr) meghatározása és állandó monitorozása fontos. A stroncium a táplálékláncon keresztül a szervezetünkbe kerülve a csontokba beépül, feldúsul, és hosszú felezési ideje (28,8 év) miatt tartósan ott marad.

A szervezetbe bekerülve különösen a ^{90}Sr veszélyes, mert az emittált béta részecske energiája a szervezetben teljesen elnyelődik, ami a szervezet komoly károsodását okozza.

A β -sugárzó izotópok szelektív aktivitásmérése a nukleáris mérés technikában műszeresen komoly feladat. A mérést megelőzően szelektív szeparációs eljárást kell alkalmazni, hogy a mérendő mintában csak a meghatározandó izotópok forduljanak elő.
[8, 9]

Fokozottan igaz ez a környezetvédelmi vizsgálatoknál, ahol mindenképpen szükséges a radionuklidok koncentrációja illetve szeparálása. E feladatra rendelkezésre álló technikák között megtalálhatók például: a csapadékképzés, az izotópcseré, az elektroforetikus eljárások, az ioncsere, a kromatográfia, a folyadék/folyadék- és a szilárd/folyadék-extrakciós módszerek.

Az analízis időtartamának és költségének csökkentésére meghatározó hatással lehet az idő- és munkaigényes tradicionális radiokémiai módszerek egyszerűsítése, és automatizált eljárások kidolgozása.

A fokozott követelményeknek való megfelelés leginkább a szelektív komplexképzőt használó technikák alkalmazásával teljesíthető.

Az ismert hordozós folyadékmembránok szelektív tulajdonságát kiaknázó elválasztási technikák [10-13] lényege a folyadékmembrán–vizes fázis közötti határ-felületen lejátszódó hordozó kontrollált szelektív iontranszport. Erre a célra sikeresen alkalmazhatóak a stronciumra szelektív koronaéterek [14-18].

Egyes oszloptechnikai eljárások alkalmasak a radiostroncium izotópok szelektív elválasztására és koncentrálására. Ezen eljárásoknál a szelektív komplexképző immobilizációja másodlagos erőkkel (adszorpció) vagy kémiai kötésekkel történik.

A hordozók lehetnek szerves anyagok, szerves polimerek vagy szerves-szerves kopolimerek. A szerves hordozók előnye: a nagyobb kémiai- és termikus stabilitás, továbbá a gyakorlatilag zsugorodás- és duzzadásmertesség. Hátrányuk: a viszonylag kis kapacitás.

Az elválasztás és az eluálás után a β -sugárzó radiostroncium fontosabb detektálási módjai: proporcionális β -számlálás, folyadék szcintillációs spektrometria, Cserenkov sugárzás detektálása, félvezető töltött részecske detektor (surface-barrier detector) alkalmazása az alacsony szintű β -részecske spektrometriában.

A szelektív komplexképzőt használó technikák közül kiemelkedik az, amely tartalmazza mind a szelektív komplexképzőt, mind a szcintillátort. Ebben az esetben például a radiostroncium közvetlenül, további radiokémiai műveletek nélkül a szcintilláció felhasználásával, vagy a Cserenkov sugárzás útján detektálható lehetne.

Egorov és munkatársai [19] kémiaiilag szelektív szcintilláló akrilészter alapú makroporozus polimer mikrogömbök (microspheres); (részecskeméret: 20-50 μm) használatán alapuló radionuklid szenzorokról számoltak be.

A szenzor készülékben integrálták a radiokémiai szeparációt és a radiometrikus detektálási lépcsőt. A gyöngyök felületére szcintillátorokat és extraktánst impregnáltak.

A technézium ion (Tc) extrahálására trikaprilmetil-ammonium-kloridot, Sr és ittrium (Y) extrahálására HDEP - bisz(2-etilhexil)foszfonsav extrahálószeret - használtak.

Devol és munkatársai [20] 2000-ben olyan úgynevezett extraktív szcintillátor gyanták előállításáról tudósítottak, amelyek esetében a polisztirol, vagy az akril polimer hordozó adszorbeálva tartalmazza mind a koronaétert (4,4'(5')[(t-butyl)cyclohexano]-18-korona-6 (DtBuCH₁₈C₆)), vagy az alkil (fenil)-N-N-dialkylkarbamoil-metil-foszforsav (CMPO) szabadalmaztatott szorbenst, mind a szcintillátorokat.

Devol és munkatársai [21,22] 2001-ben újabb szenzoranyagokról számoltak be, amelyek kombinálták az extrakciós kromatográfiát és a szcintillációs detektálást. A kombinált szenzorok a szelektív extrakció és a sugárzás detektálás kettős funkcióját valósítják meg, amelyek vizes oldatban lévő radiostroncium off-line és on-line monitorizálására alkalmasak.

Devol és munkatársai [23] 2006-ban egy átfolyó-cellás detektorral végzett összehasonlító vizsgálatról számoltak be. A vizsgálat során vizes közegben mérték a ⁹⁹Tc aktivitását a) esetben extraktív szcintillátort (porózus polisztirol polimert kombinálva CMPO-val és a fluor 2-(1-naftil)-5-feniloxazollal), b) esetben szerves szcintillátort és c) esetben szervesen kalcium-fluorid (CaF₂) alapú szcintillátort (keverve Tc szelektív polimerrel a b) és a c) esetben) alkalmazva. Az optimalizált c) típusú keverékkel a vízre megengedett ⁹⁹Tc aktivitás alatt egy nagyságrenddel tudtak mérni.

A két munkacsoport 2008-ban már teljesen automatizált radiológiai érzékelőt használó monitor rendszerről számolt be [24], ami magába foglalja a mintavétel, az elválasztás és a detektálás munka fázisait is.

I.2. VEGYI ÉRZÉKELŐK

Az utóbbi években az érzékelők, köztük a vegyi érzékelők a mindennapjaink részévé váltak. A legkülönbözőbb felhasználási területeken vannak jelen, így megtaláljuk a környezetvédelem, az ipari folyamatszabályzás, az automatizálás, az egészségügy területén működő rendszerek részeként. Nem mindig vesszük észre, de természetesen az

érzékelők a háztartásunkban is jelen vannak. Gondoljunk csak a hűtőgépre, az automatikus világítás kapcsolókra, a behatolás jelzőkre vagy éppen a tűzjelzőkre.

Az érzékelők képessé tesznek a környezetünk figyelésére, és az információ egy későbbi időpontban való felhasználására. [25]

A vegyi érzékelők definícióját hivatalosan az International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) rögzítette a következők szerint:

(Chemical)“Sensor:

A device that transforms chemical information, ranging from the concentration of a specific sample component to total composition analysis, into an analytically useful signal. The chemical information, mentioned above, may originate from a chemical reaction of the analyte or from a physical property of the system investigated. Chemical sensors contain two basic functional units: a receptor and a transducer part. Some sensors may include a separator which is, for example a membrane.” [26]

A vegyi érzékelő egy olyan eszköz, amely a kémiai információt, ami egy speciális minta összetevő koncentrációjától a teljes összetétel analízisig terjed, átalakítja egy analitikailag hasznos jellé. A fent említett kémiai információ származhat az analizált anyag egy reakciójából vagy a vizsgált rendszer egy fizikai tulajdonságából. A vegyi érzékelők két alap funkcionális egységből állnak: egy érzékelő (érzékelő-anyag) és egy átalakító (hordozó) részből. Egyes érzékelők magukba foglalhatnak egy szeparátort (elválasztó-anyag), ami lehet például egy membrán.

Az egyértelműség kedvéért célszerűnek tartom tisztázni az érzékelő-anyag és a hordozó fogalmát is.

„Receptor:

The chemical information is transformed in it into a form of energy, which maybe measured by the transducer. The receptor part maybe based upon various principles: physical, chemical or biochemical.” [26]

Az érzékelő-anyagban a kémiai információ alakul át egy energiaformába, amely mérhető a hordozó által. Az érzékelő-anyag működése különböző elven valósulhat meg: fizikai, kémiai vagy biológiai.

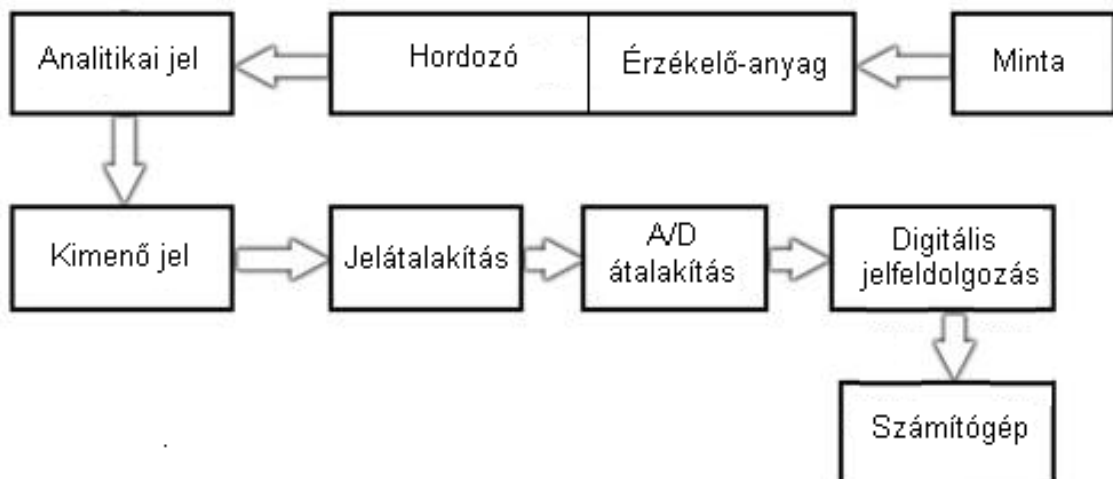
„Transducer :

Device capable of transforming energy carrying the chemical information about the sample into a useful analytical signal.” [26]

A hordozó képes hasznos analitikai jellé átalakítani a minta kémiai információját vivő energiát.

A hordozó és az érzékelő-anyag funkciójukból fakadóan szorosan integrált rendszert alkot. A hordozó kimenetére további rendszerek csatlakozhatnak, amelyekkel megvalósítható az automatizálás.

Az 1. ábrán egy automatizált integrált vegyi érzékelő elvi működési vázlatát mutatom be.



1. ábra: Automatizált integrált vegyi érzékelő elvi működési vázlata

Az integrálási technológia igen széles lehetőséget nyújt, nemcsak az egyszerű, hanem a jelfeldolgozó áramkörökkel való egybeépítés megvalósítására is. Ezeket a bonyolultabb felépítésű, összetett érzékelőket intelligens szenzoroknak nevezik, utalva arra, hogy a számítógépek egyszerűbb funkcióit ellátva képesek az érzékelt jel értelmezésére és a zavaró körülmények okozta hibák korrigálására. [27]

A legmegfelelőbb érzékelő-anyagok kutatói a „nano” világban a nanoszerkezetű, más néven a nanoanyagokra fókuszálnak.

Nanoanyagokon olyan anyagokat értenek, amelyek egy vagy több kiterjedése/dimenziója 1-100 nm méret között van. Az, hogy az ilyen méretű anyagok szokatlan, meglepő tulajdonságokkal rendelkeznek a tömb anyagokhoz képest, új felhasználási lehetőségekhez vezet.

Az anyag mérettől függő tulajdonsága régen ismert jelenség. Például Krisztus után 10-ben arany nanorészecskékkel készítettek színes üveget, 100 éve erősítik a gumit szén/korom nanorészecskékkel.

Egy 10 nm él hosszúságú vas kocka felületén az atomok 10%-a található, még 2,5 nm él hosszúságú kocka esetében az atomok 60%-a található a felszínen.

A nanoanyagok, a nanoporok, a nanorészecskék, a nanofém kolloidok, a nanoklaszterek nanojellegét meghatározó része általában egy kémiai elemből épül fel.

A nanoporokban a részecskeél mérete 5-50 nm. A nanorészecskék rendelkezhetnek szűk méreteloszlással például 1-10 nm jellemző mérettel.

A nanofém kolloidokban a fémszemcse mérete jellemzően 1-15 nm, és egymástól védőbevonattal izolálják, hogy megakadályozzák az aggregálódást.

A nanoklaszterek meghatározott számú atomból álló nanoszerkezetek, pl. az 55 arany (Au) atomból felépülő Au₅₅ nanoarany klaszter.

Ha nanoszerkezetű anyagokkal foglalkozunk, nem feledkezhetünk meg a többféle atomból, molekulából felépülő nanostruktúrákról. Ezek meghatározó szerkezeteit, méreteit és anyagait az 1. táblázatban tüntettem fel. [28]

1. táblázat: Nanostruktúrák jellemzői

Szerkezet	Méret	Anyag
Klaszter	Sugár 1-10 nm	Szigetelők,
Nanokristály		Félvezetők, fémek
Kvantum rácspontok		Mágneses anyagok
Egyéb nanorészecskék	Sugár 1-100 nm	Oxidkerámiák
Nanobioanyagok	Sugár 5-10 nm	Protein membrán
Foto-szintézis reakció központok		Klorofilmagok
Nanoszálak	Átmérő 1-100 nm	Fémek, félvezetők, oxidok, szulfidok, nitridek
Nanocsövek	Átmérő 1-100 nm	Szén, rétegzett kalkogenidek
Nanobiopálca	Átmérő 5 nm	DNS
Nanorészecskék 2D-s rendeződése	Felület néhány nm^2 - μm^2	Fémek, félvezetők, mágneses anyagok
Felület és vékony bevonat	Vastagság 1-100 nm	Szigetelők, félvezetők, fémek, DNS
Nanorészecskék 3D-s szuper rácsa	Sugár néhány nm	Fémek, félvezetők, mágneses anyagok

Az érzékelő-anyagként nanoszerkezetű anyagot választva számolnunk kell a nanoméretre jellemző elektromos tulajdonságok érvényesülésével.

A szilárd testek elektromos tulajdonságait alapvetően az elektronok száma, valamint az általuk elfoglalható energiaállapotok és a közöttük lehetséges átmenetek, azaz az anyag elektronszerkezete határozza meg. A nanoméretű anyagok viselkedése az atomok/molekulák és a „tömbi” anyagoké közé esik. Az előbbieken az elektronok diszkrét energianívókon átlapolódnak, ezért az elektronok tetszőleges értékeket vehetnek fel. A félvezetőkben a vegyértéksávot és a vezetési sávot tiltott sáv választja el, az adalékokra (doppoló anyagokra) jellemző nívók ebben helyezkednek el.

Az anyag méretének egy vagy több dimenzióban való csökkenése alapvető változást okoz az elektronok által elfoglalható energiaértékeket illetően, amint a geometriai méret összemérhetővé válik az elektron hullámhosszával (λ):

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (1)$$

Ahol a

h: a Planck-állandó,

p: az elektron momentuma (tömeg x sebesség).

A (1) képletben szereplő Planck-állandó arra figyelmeztet bennünket, hogy az ebben a tartományban fellépő jelenségek a kvantummechanika segítségével írhatók le. A méretek csökkenésével az elektronok hullámtermészete egyre inkább előtérbe kerül. [29]

Khanna 2008-ban a mérgező harcanyagok detektálására alkalmas vegyi érzékelőket az érzékelő-anyagaik alapján csoportosította. [30] A csoportosítást az 2. táblázatban mutatom be.

2. táblázat: A mérgező harcanyag detektáló vegyi érzékelők

Érzékelő-anyag	Átalakítási elv	A detektálás módja
Cirkónium nanorészecskék	Voltametria	Elektrokémiai
Nanovezetékek és nanocsövek	Ellenállás változás	Elektromos
Fémoxid nanorészecskék	Ellenállás változás	Elektromos
Fém nanorészecskék	Ellenállás változás	Elektromos

Áttekintve a táblázat adatait megállapítható, hogy a hordozó kimenőjelének mérését célszerű ellenállásmérésre visszavezetni, ahol komoly mérés technikai tapasztalatok vannak. [27]

Az érzékelő-anyagként szóba jöhet az arany, amely széles körben használatos nemesfém a szenzorgyártásban és a mikroelektronikában, mert nemcsak jó vezetőképességgel rendelkezik, hanem alkalmas önszerveződő anyagok létrehozására is. [31,32]

A nanoméretű aranyrészecskék szabályozott előállítására jól ismert és rutinszerűen alkalmazott a nanoszerkezetű anyagok kutatása területén. [33-35]

A nanoszerkezetű anyagok kutatása elképzelhetetlen a folyamatosan végzett morfológiai és atomi szerkezetvizsgálatok, valamint a spektroszkópiai módszerek és egyéb vizsgálatok nélkül.

A nanoszerkezetű anyagok kutatásának eszköztárában így megtalálhatók a következő vizsgálati eljárások:

- Röntgenfluoreszcens analízis (XRF);
- Röntgendiffraktometria (XRD);
- Fotoelektron-spektroszkópia (ESCA);
- Auger-elektron-spektroszkópia (AES);
- Elektron-sugaras mikroanalízis (ESMA);
- Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM);
- Pásztázó transzmissziós elektronmikroszkópia (STEM);
- Nagyfeloldású transzmissziós elektronmikroszkópia (HRTEM);
- Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM);
- Elektronenergia-vesztési spektroszkópia (EELS);
- Hullámhossz-diszperzív röntgenspektroszkópia (WDX);
- Energiadiszperzív röntgenspektroszkópia (EDS);
- Szekunder ion tömegspektrometria (SIMS);
- Ionsugaras mikroanalízis (IMMA);
- Rutherford-visszaszórás (RBS);
- Röntgenabszorpciós spektroszkópia (EXAFS);
- Elektron-sugár indukált vezetőképességi vizsgálat (EBIC);
- Részecske indukált röntgenemisszió (PIXE);
- Tér-elektron mikroszkópia (FEM);
- Térionmikroszkópia (FIM);
- Atomszondás térionmikroszkópia (APFIM);
- Atomszonda (AP);
- Repülési idő (time of flight) tömegspektrométer atomszonda (TOFAP);
- Tomografikus atomszonda (TAP);
- Pásztázó alagútmikroszkópia (STM);

Atomi erő mikroszkópia (AFM);
Szekunder semlegesrészecske tömegspektrometria (SNMS);
Mössbauer-spektroszkópia (MS);
Raman-spektroszkópia (RS);
Fénymikroszkópia (OM). [36]

II. FEJEZET

ALKILTIOILLAL STABILIZÁLT NANOARANY SZOL BEVONATÚ VEGYI ÉRZÉKELŐK VIZSGÁLATA

II.1. BEVEZETÉS

A környezetvédelemi és az ipari figyelőrendszerek a veszélyes anyagok koncentrációjának ellenőrzésére elterjedten alkalmaznak vegyi érzékelőket. A nanotechnológia eredményeinek hatására az érzékelő-anyagok között feltűntek a nanoszerkezetű anyagok. [30,37]

A kémiai érzékelőkkel végzett kutatások szorosan kötődnek a nanoszerkezetű anyagokkal folytatott kutatások területén jelentkező eredményekhez. A mikro- és nanoméretű „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. [38]

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. [26,39-41]

Az interdigitális elektródák bevonására a közkedvelt szol-gél módszert elterjedten alkalmazzák. [29,42] Ez a módszer többek között alkalmas nanoméretű vékony rétegek, nagyon finom és különleges alakú porok, valamint rendkívül porózus aerogélek kialakítására is. [42]

A különböző vegyi érzékelők fejlesztése természetesen a vegyivédelem terén dolgozó kutatókat is foglalkoztatja. Az amerikai haditengerészet kutatói a 90-es évek vége óta intenzíven foglalkoznak olyan vegyi érzékelők fejlesztésével, amelyeknek érzékelő-anyaga arany nanoklaszter alapú.

A kolloid méretű nanorészecskék elektromos vezetők, amelyek mikroelektródák felületére felépítve vezetik az elektromos áramot. Ha a felületi réteg szerkezetében változás történik (pl. adszorpció során), a vezetési tulajdonságok is megváltoznak. Monomolekuláris réteggel stabilizált arany nanorészecskék (nanoklaszterek) illékony

szerves vegyületek detektálására történő szenzorikai alkalmazását először Wohltjen és Show írta le 1998-ban. [43]

Az érzékelőt kis méret, nagy érzékenység és kis áramfogyasztás jellemzi. Az arany klasztereket szigetelő alkil láncok szabad végeire különböző funkciós csoportokat, például hidroxil-, karboxil-, fenil-csoportokat szintetizáltak, és így az eltérő kémiai tulajdonságú érzékelő-anyagokkal különböző tulajdonságú érzékelőket készítettek.

Az ilyen típusú különböző érzékelőkből összeállított mátrixszal veszélyes anyagok ppm nagyságrendű koncentrációjának anyagspecifikus jelzésére nyílt lehetőség. [44]

Magyarországon is több éve napirenden vannak a vegyivédelmi célú képesség fejlesztést célzó programok. Ennek egyik eredménye, hogy hazánkban is sikerült alkiltiollal (R-SH) stabilizált nanoarany szol bevonatú vegyi érzékelőket előállítani és vizsgálni. [45,46] A vizsgálatok egyértelműen igazolták a szenzorok érzékenységét. [47]

A nemes fémek, azon belül is különösen az arany nanorészecskék speciális elektromos, optikai és termikus tulajdonságainak köszönhetően kerültek az érzékelők készítőinek figyelmébe.

Az anyagi részecskék méretének csökkentése az 1-10 nm mérettartományban döntően befolyásolja a részecskék elektronszerkezetét a kvantummechanikai szabályok szerint.

Ennek következtében a fizikai tulajdonságok sem a tömbi fém, sem a molekuláris vegyületek tulajdonságaihoz nem hasonlítanak, és igen nagymértékben függenek a részecskemérettől, a részecskék közötti távolságtól, a nanoszerkezet természetétől és a részecskék alakjától. A szomszédos részecskék között alagútfolyamatok lépnek fel. [48]

A vegyi érzékelő-készítés meghatározó lépése az érzékelő-anyag, ez esetben az arany nanorészecskék előállítása.

Arany nanorészecskéket elsősorban kémiai redukcióval állítják elő. Mivel a nagy felületi energiával rendelkező arany nanorészecskék extrém reaktívak, hajlamosak aggregációra, precipitációra, ezért szükség van a részecskék felületének védelmére, stabilizációjára. [49-51]

A stabilizálószer gyakran a funkcionálizálás szerepét is betölti. Erre leggyakrabban alkalmazott módszerek a reverzibilis mikroemulzióba ágyazás, a polimer mátrixba

történő diszpergálás vagy az önszerveződő monoréteg kialakítása a részecskék felületén. A monoréteg lehet többek között citrát vagy tiol-funkciós csoporttal rendelkező szerves vegyület. [52,53,55]

Az arany nanorészecskék szintézis módszerei közül két kémiai redukciós szintetikus módszert érdemes részletesebben ismertetni.

Turkevich módszer:

Ezt a redukciós módszert Turkevich írta le először 1951-ben. [53] Ő arany-klorid citrátos redukciójával állított elő kb. 20 nm-es arany nanorészecskéket.

A vizes közegű citrátredukcióval 16-147 nm méretű nanorészecskék állíthatók elő, a részecskeméret, a monodiszperzitás és a morfológia jól szabályozható a redukálószer és az arany koncentráció arányával. [54]

Ezt a módszert igen gyakran használják, amikor az arany mag körül lazán kötött ligandum héj szükséges, pl. későbbi ligandumcsere érdekében.

Tiollal stabilizált arany nanorészecske közvetlenül is előállítható vizes közegű citrátos redukcióval, ahol a citrátot és a felületaktív anyagot egyidejűleg adagolják az aurát oldathoz. A részecskeméretet a stabilizálószer-arany mol aránnyal szabályozzák.

Brust-Schiffrin módszer:

Ez a módszer kétfázisú szintézis és tiollal történő stabilizálás. A módszert 1994-ben írták le először. [55] A módszerrel termikusan stabil nanorészecskéket lehet előállítani szűk méreteloszlásban és kontrolált méretben (jellemzően 1,5-5,2 nm méret-tartományban).

Az így előállított arany nanorészecskék izolálhatók és újraoldhatóak szerves oldószerekben anélkül, hogy irreverzibilisen aggregálódnának vagy bomlanának.

A szintézis lényege, hogy a hidrogén(tetrakloro-aurát(III))-trihidrátot ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) vizes oldatból tenzides (tetraoktilammónium-bromid) fázistransferrel toluolos oldatba viszik, és tiol jelenlétében nátrium-borohidriddel (NaBH_4) redukálják. A nanorészecskék méretét az Au-tiol aránnyal szabályozzák. A tiollal stabilizált anyagok

levegőn hosszú ideig stabilak, és többnyire az egyszerű szerves vegyületekhez hasonló módon kezelhetők.

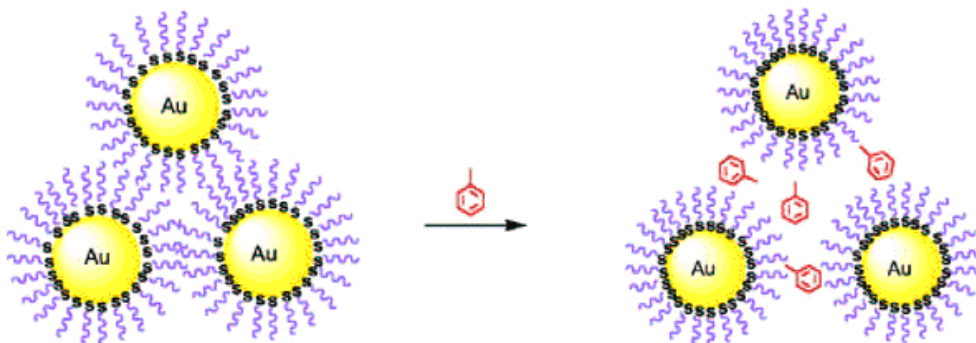
Az arany nanorészecskék szintézise nagy fejlődésen ment át az utóbbi években, elsősorban kontrolált részecskeméret, monodiszperzítás, morfológia és felületi kémiai tulajdonságok kerültek a kutatás előterébe. Manapság elsősorban új stabilizáló anyagok felé fordult a kutatás, mely során az arany nanorészecskék felületi kémiája az alkalmazhatóság szempontjából tervezhető. [56]

Az érzékelő-anyagként való felhasználás során az aranymag biztosítja az elektronvezetést, a külső szerves héj pedig a szerves gőzökhöz az adszorpciós határfelületet, valamint az aranymagok közötti szigetelő funkciót.

A hordozóként alkalmazott interdigitális mikroelektródák többnyire kvarc vagy polimer alapra felvitt fésűs elrendezésű arany elektródapárok. A fogazatok szélessége néhány mikrométer. A fogazatok közötti távolság szintén néhány mikrométer (leggyakrabban $15\mu\text{m}$), a fogazatok vastagsága mikrométer körüli, míg az aktív felület $1\text{-}100\text{ mm}^2$.

A nanoarany szollal kialakított dielektrikum ellenállása nagyobb a tisztán aranyat tartalmazónál.

A szerves gőzök szorpciója során duzzadás lép fel, mely során az aranymagok közötti távolság nő, (amit a 2. ábrán szemléltetnek), és az ellenállás is megnő.



2. ábra Szerves anyag adszorpciója az érzékelő anyagban [46]

Az érzékelőben az elektrontranszport két úton megy végbe: egyrészt a fém nanoklaszterek között fellépő alagútáram, másrészt a tioalkil ligandumok atomjai mentén elektronugrás nyomán. Az adszorbeált molekulák mindkét vezetésre nagy hatással vannak. [48]

A nanométeres részecskeméret, és ennek következtében a nagy fajlagos felület igen nagy érzékenységet eredményez, mely során sub-ppm koncentrációtartományok is meghatározhatóvá válnak. A szenzor szelektivitása szabályozható többek között funkciós csoport R-SH molekulába történő beépítésével. [46]

A fent összefoglalt vizsgálatoknál azonban minden esetben egyenáramú ellenállásmérést, illetve egy adott frekvencián váltóáramban történő ellenállás-meghatározást használtak.

Az elektrokémiai impedancia spektroszkópiai (EIS) vizsgálatok, amelyeket sikerrel alkalmaznak az elektrokémiai reakciók mechanizmusainak és különböző, például önszerveződő rétegek vizsgálata során, [57-60] széles frekvenciatartományban teszik lehetővé az elektromos tulajdonságokban bekövetkező változások vizsgálatát, és biztosíthatják az optimális mérési frekvencia meghatározását.

Az EIS mérési módszer alkalmazása során szinuszosan váltakozó feszültséget adunk a mérőcellára és mérjük az azon átfolyó áramot. Feltételezve, hogy mérő cella egy lineáris vagy arra visszavezethető rendszer, az áram válaszjel ugyancsak szinuszosan változó, de fázisban eltolt jel.

A feszültség, az áramerősség és az impedancia idő függése az alábbiak szerint írható le:

$$U = U_0 * \sin(\omega t) \quad (2)$$

Ahol:

U: A feszültség (V),

U_0 : A feszültség amplitúdója (V),

ω : Körfrekvencia (radián/s),

t: idő (s).

$$I = I_0 * \sin(\omega t + \varphi) \quad (3)$$

Ahol:

I: Az áramerősség (A),

I₀: Az áramerősség amplitúdója (A),

φ: A fáziseltolás (radián).

$$Z = \frac{U}{I} = \frac{U_0 * \sin(\omega t)}{I_0 * \sin(\omega t + \varphi)} \quad (4)$$

Ahol:

Z: Az impedancia (Ω).

$$Z_0 = \frac{U_0}{I_0} \quad (5)$$

$$\omega = 2\pi f \quad (6)$$

Ahol:

Z₀: Magnitúdó (|Z|) (Ω),

f: Frekvencia (Hz).

Az ilyen kifejezésekkel (2-4) a valós számok körében nehéz a számolás, ezért célszerű egy transzformációs függvény bevezetését követően Fourier transzformációval áttérünk az idő tartományról a frekvencia tartományra, ahol a mérőcella impedanciája (Z(ω)) egy komplex mennyiség.

Felhasználva Euler tételét (7) jutunk a frekvencia tartományban ismert összefüggésekhez:

$$e^{j\varphi} = \cos(\varphi) + j \sin(\varphi) \quad (7)$$

$$Z(\omega) = |Z| e^{j\varphi} \quad (8)$$

$$|Z|^2 = \text{Re}(Z)^2 + \text{Im}(Z)^2 \quad (9)$$

Ahol:

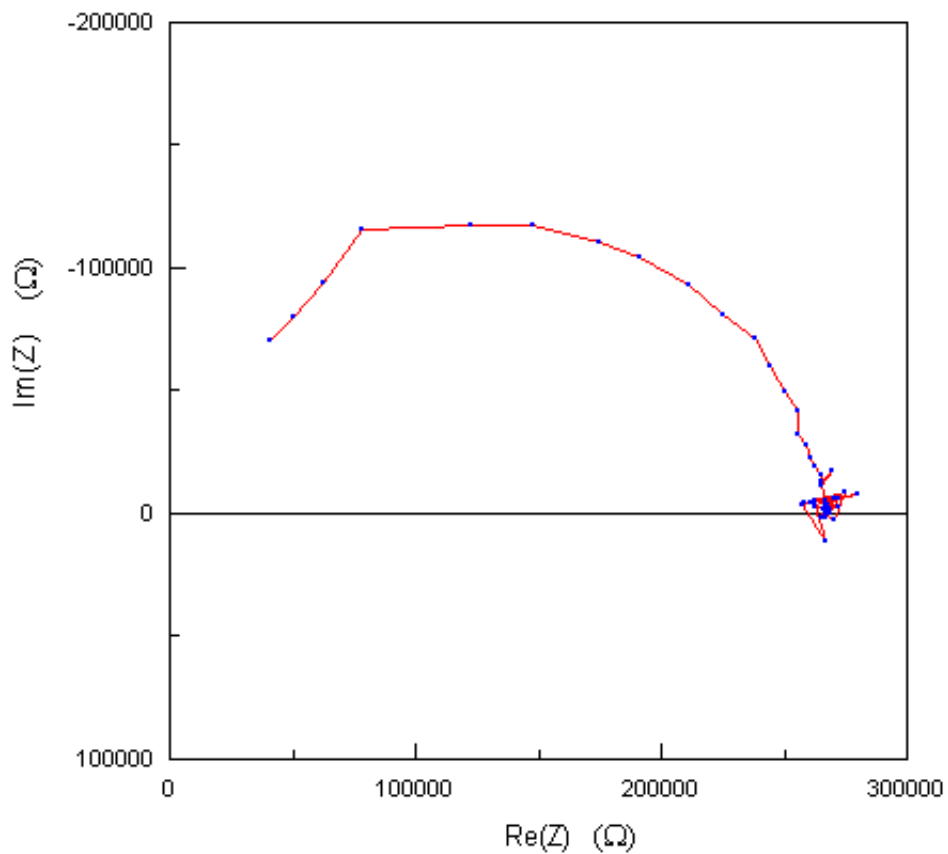
$\text{Re}(Z)$: Az impedancia reális része (Ω),

$\text{Im}(Z)$: Az impedancia képzetes része (Ω).

$$\text{Re}(Z) = |Z| \cos(\varphi) \quad (10)$$

$$\text{Im}(Z) = |Z| \sin(\varphi) \quad (11)$$

Az impedancia spektrumok ábrázolása történhet Nyquist diagramon, ahol az $\text{Im}(Z)$ ábrázolják a $\text{Re}(Z)$ függvényében. (3. ábra)



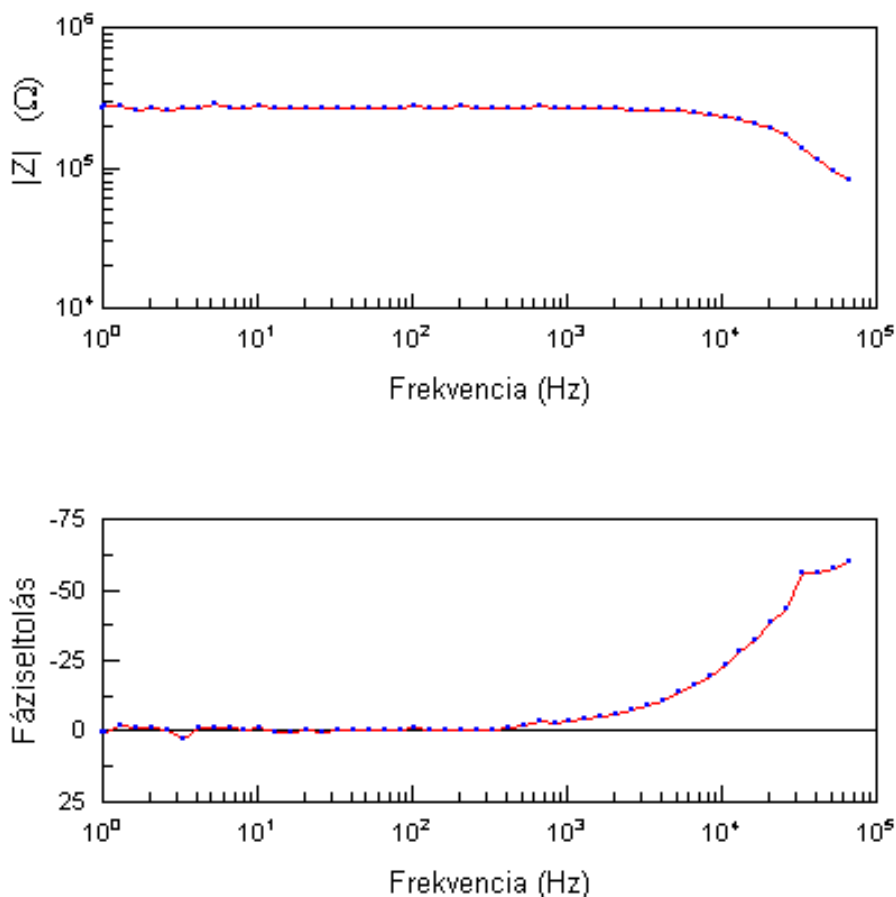
3. ábra Egy 1 időállandós rendszer Nyquist diagram

Az impedancia spektrum gyakran több félkörívet is tartalmazhat, amelyeknek száma az alkalmazható modell tulajdonságára utal. [61]

A Bode (4.ábra) módban történő ábrázolás esetén két diagramot látunk. Az első az impedancia vektor nagyságát a $|Z|$, másodikban az eltolás szögét ábrázoljuk a frekvencia logaritmusának függvényében.

A két ábrázolás közti összefüggést a 10-12 összefüggések írják le.

$$\tan \varphi = \frac{\text{Im}(Z)}{\text{Re}(Z)} \quad (12)$$



4. ábra Az impedancia spektrum Bode ábrázolása

Az EIS adatok együtt vizsgálhatók, ha ekvivalens vagy helyettesítő áramköri modellt akarunk illeszteni rájuk. A modellben alkalmazott legtöbb helyettesítő áramköri elem közösleges áramköri elem, úgymint pl. ellenállás, kapacitás vagy induktivitás. A modellalkotás a fizikai, kémiai folyamatok kutatásának fontos alapja. [62]

A modellalkotásnál figyelembe kell venni, hogy az ellenállás impedanciája frekvencia független és nincs neki képzetes, csak egy valós impedancia komponense van. Egy ellenálláson (R) az áthaladó áramerősség fázisban marad a feszültséggel.

Az induktivitás (L) impedanciája növekszik a frekvencia növekedésével együtt. Az induktivitásoknak csak egy képzetes impedancia komponensük van. Az áramerősség az adott induktivitáson -90° -os fáziseltolódásban van a feszültséggel.

A kapacitás (C) impedanciája csökken a frekvencia növekedésével. A kapacitásoknak is csak egy képzetes impedancia alkotóelemük van. Az áramerősség egy kapacitáson keresztül 90° -os fázistolásban van a feszültséggel.

Alkiltiollal stabilizált nanoarany szol bevonatú érzékelők EIS vizsgálata hatékony módszer lehet a nanoszerkezetű érzékelő-anyagok kutatásában.

II.2. MÓDSZEREK

A vizsgálat során felhasznált, alább felsorolt vegyszerek analitikailag legtisztább minőségűek voltak.

Tetraoktil-ammónium-bromid (Sigma A.)

Hexántiol (Sigma A.)

HAuCl₄*3H₂O (Sigma A.)

Toluol (Carlo Erba)

Nátrium-borohidrid (Reanal)

Desztillált víz

Etanol (Reanal)

Metanol (Reanal)

i-propanol (Reanal)

A vizsgáltak során alkalmazott koncentrációkat a 3. táblázat adatai alapján számítottam.

3. táblázat: A vizsgált anyagok fizikai-kémiai adatai [63]

Név	Összegképlet	Moltömeg (g/mol)	Sűrűség (g/ml)	Gőznyomás (kPa)
metanol	CH ₄ O	32,042	0,7914	16,9
etanol	C ₂ H ₆ O	46,068	0,7893	7,87
i-propanol	C ₃ H ₈ O	60,095	0,7809	6,02

Az érzékelők elkészítése

A vizsgálati célra alkalmazott kémiai érzékelők hordozói mindenesetben az Auter Elektronika Kft. által legyártott interdigitális elektródák voltak. A polimer alapra hagyományos nyomtatott áramkörök készítési technológiájával alakították ki a néhány μm vastagságú réz elektródamintázatot. Az 1 cm² területű interdigitális elektródákat 13 pár fogazatú egymással szembefordított fésűs kialakítás jellemezte. (5. ábra)



5. ábra Az interdigitális elektródák

Az érzékelő-anyag előállítás az irodalomban is ismert, és más kutatócsoportok által már érzékelő készítésre alkalmazott kétfázisú kémiai redukciós Brust-Schiffirin módszerrel történt.

EIS vizsgálat

Az eredmények reprezentálása szempontjából a spektrum Bode ábrázolását részesítettem előnyben.

Az előállított vegyi érzékelők EIS vizsgálatára az MTA KK Elektrokémiai laboratóriumában és a HM FLÜ TI vegyi laboratóriumában került sor.

A berendezés egy Solartron 1286 potenciosztátból és egy Solartron 1250 Frekvenciaválasz analizátorból, valamint a hozzácsatlakoztatott számítógépből álló műszer volt.

A méréseket 10 mérési pont/dekád felbontásban, a 0,1 Hz – 65 kHz frekvencia-tartományban végeztük.

Az érzékelőkre 10 mV amplitúdójú szinuszos bemeneti potenciáljelet adtunk és az autointegrációval szabályozott áram válaszjelet mértük.

Az impedancia mérés vezérlése a Zplot szoftverrel, az impedancia spektrum ábrázolása és kiértékelése Zview szoftverrel történt.

A berendezés pontosságára jellemző, 5 kHz alatt a 0,3%-os vagy annál kisebb amplitúdó- és a $0,3^\circ$ szöghiba.

Az eredményeket alátámasztó diagramokat az alapadatok importálását követően MS Excel szoftverrel ábrázoltam.

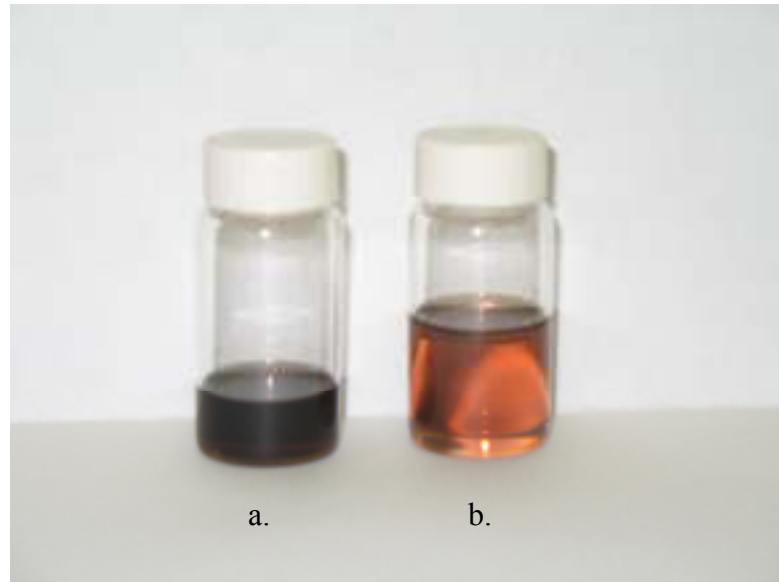
A berendezés a 6. ábrán látható.



6. ábra Az impedancia spektrum mérésére használt berendezés

II.3. EREDMÉNYEK

A Brust-Schiffirin módszerrel előállított Hexántiollal stabilizált nanoarany szollal (7.ábra) készült érzékelők EIS spektrumait a 8. ábrán mutatom be.



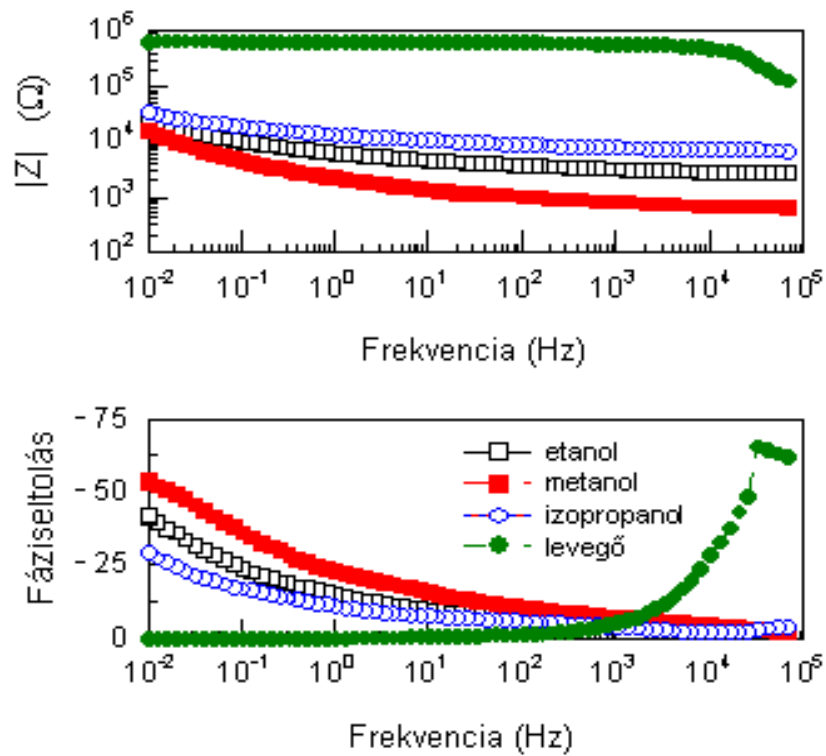
7. ábra Alkiltiollal stabilizált nanoarany szol
a.: 0,5 mg/ml, b.: 0,05 mg/ml

A spektrumokat 25 °C-on telített gőz koncentrációkban vettük fel.

A beállított koncentrációkat a 4. táblázatban adom meg.

4. táblázat: A vizsgált anyagok alkalmazott koncentrációja.

Név	Koncentráció (g/l)
metanol	0,218
etanol	0,146
i-propanol	0,145



8. ábra Hexántiollal stabilizált nanoarany szol bevonatú érzékelő EIS spektrumai tiszta levegőn, etanolra, metanolra és i-propanolra telített gőztérben, Bode ábrázolásban

A hexántiollal stabilizált nanoarany szol bevonatú érzékelő $|Z|$ értékeit a tiszta levegőn, az etanolra, a metanolra és az i-propanolra telített gőztérben felvett EIS spektrumok alapján számoltuk 1 kHz-nél. (5. táblázat)

5. táblázat: A vizsgált érzékelő impedanciái $f=1$ kHz-nél

Név	$ Z $ (k Ω)
metanol	$1 \pm 0,003$
etanol	$3 \pm 0,009$
i-propanol	$7 \pm 0,021$
levegő	$550 \pm 1,6$

II.4. AZ EREDMÉNYEK ÉRTÉKELÉSE

Az elkészült szolt szabad szemmel megvizsgálva jól észlelhető a színbeli különbség, aminek csak egyik oka lehet az eltérő koncentráció. A színkülönbséget elsősorban az eltérő részecskeméret magyarázza. [46]

Az alkoholok kölcsönhatásba lépnek a hexántiollal stabilizált nanoarany szol érzékelő- anyaggal, ami megváltoztatja az érzékelő elektromos tulajdonságait.

Az érzékelőt párhuzamos RC körrel modelleztem, és a fáziseltolás figyelembevételével megállapítjuk, hogy a kapacitív tag nem ideális.

Az érzékelővel tiszta levegőn felvett EIS spektrum Bode ábrázolása (8. ábra) alapján látható, hogy az érzékelő a kis frekvenciáktól egészen 1 kHz-ig gyakorlatilag ohmos ellenállásként (R) viselkedik, mert nincs fáziseltolás, és így ebben a tartományban fent áll a 13. egyenlőség.

$$R = |Z| \quad (13)$$

Az alkoholok jelenlétében negatív fáziseltolás lép fel ugyanebben a tartományban.

Az érzékelő mindhárom anyagra 1 kHz-től már R-ként viselkedik. A tiszta levegőn végzett vizsgálat során az érzékelő viselkedése ebben a tartományban csak bonyolult modellel írható le. Az impedancia különbség ($d|Z|$) optimálisan 1 kHz-nél határozható meg, ahol a vizsgált rendszerek mindegyike gyakorlatilag R-ként viselkedik. Itt a $d|Z|$ gyakorlatilag megegyezik az ellenállás különbséggel (dR).

A dR nő az i-propanol, etanol, metanol irányban, ami azzal magyarázható, hogy a legkisebb és egyben a legpolárosabb molekula a metanol.

Figyelembe véve a berendezés 0,3% hibáját egy adott érzékelőre kiválasztható egy megfelelő anyag, amelynek EIS spektruma referenciaként szolgálhat az adott érzékelő működésére nézve.

A referencia anyaggal szemben támasztott alapkövetelmény, hogy az érzékelővel csak reverzibilis kölcsönhatása legyen.

II.5. KÖVETKEZTETÉSEK

A hexántiollal stabilizált nanoarany szol bevonatú vegyi érzékelő olyan nanoszerkezetű érzékelő-anyaggal rendelkezik, amely kölcsönhatásba lép a metanollal, az etanollal és az i-propanollal.

Az érzékelő vizsgálható EIS módszerrel, mert például vizsgált alkoholok esetén két nagyságrendű impedancia csökkenés tapasztalható.

Az EIS módszer felhasználható az alkiltiollal stabilizált nanoarany szol bevonatú interdigitális hordozójú vegyi érzékelők vizsgálatára és az új nanoszerkezetű érzékelő-anyagok kutatásában és fejlesztésében.

III. FEJEZET

ELJÁRÁS KATONAI INTEGRÁLT VEGYI ÉRZÉKELŐ ELŐÁLLÍTÁSÁNAK MINŐSÍTÉSÉRE

III.1. BEVEZETÉS

A széles körben leginkább alkalmazott kollektív védőeszközök működése során a szennyezett területen tevékenységet folytató állomány pihentetésére egyéni vegyivédelmi védőeszköz nélkül használható, tiszta területet biztosítanak, amely terület tiszta levegő ellátása a szennyezett levegő szűrésével történik.

A tartósan üzemeltetett kollektív védőeszközök folyamatos üzemeltetése során természetesen számolni kell a szűrőközeg kimerülésével.

A szűrés hatékonyságának romlását két tényezőre vezethetjük vissza.

Egyfelől a levegőben előforduló szilárd anyagok eltömíthetik a szűrőket így akadályozva a levegő átáramlását, aminek egyértelmű, jól mérhető jele a tiszta oldali légáramlás csökkenése.

Másfelől, mivel a szennyezett levegő veszélyes anyagainak a szűrőközeggel való megkötésével állítják elő a tiszta levegőt, ezért a szűrőközeg, egy több tényezőtől függő, bizonytalan hosszúságú időt követően kimerül. A szennyezés átütve a szűrőn megjelenik a tiszta oldalon.

A tiszta területek elszennyezése a külvilággal kapcsolatot tartó zsilipek elszennyezésével és a szennyezés „áthurcolásával” is megtörténhet.

A kollektív védőeszközök tiszta területének ellenőrzésére szükség esetén alkalmazható a vegyifelderítésben bevált műszerek egy része is, bár ezek tipikusan nem erre a célra tervezettek, és ilyen feladatra való alkalmazásuk beszerzési árukat tekintve sem nevezhető költséghatékonyak.

Ezen a területen komoly jelentőséggel bírnak a vegyi érzékelők. A katonai integrált vegyi érzékelők eredményes fejlesztése szempontjából alapvető, hogy az érzékelőket kontrolált körülmények között, a követelményeknek megfelelő minőségben állítsuk elő.

A hordozóként alkalmazott interdigitális elektródák szempontjából az anyagminőségi, a geometriai és az elektromos követelmények viszonylag egyszerűen ellenőrizhetők a mindennapokban bevált módszerekkel.

Az ilyen típusú vegyi érzékelők esetében megfigyelték, hogy az érzékelő-anyagban lévő arany nanoszemcsék méretének meghatározó hatása van az érzékelő vezetőképességére. [43]

Az érzékelők elkészítésének további kritikus lépései az érzékelő-anyag előállítása és a hordozóra való integrálása. Az arany nanorészecskék e lépések során esetlegesen bekövetkező aggregálódása erősen negatív hatással van az így elkészített érzékelő működésére.

Az arany nanoszemcsék mérete a Brust-Schiffirin módszerrel [55] történő előállítás során a II. fejezetben leírt módon szabályozható és a termék szemcseméretét a hordozó bevonása előtt célszerű vizsgálni.

A szemcseméret meghatározására jól bevált módszer a Transzmissziós Elektron-Mikroszkópos (TEM) vizsgálat. [49,50]

A TEM hosszú múltra tekint vissza a nanoszerkezetű anyagok kutatásában. Ezt az időszakot az eszközök fejlődése mellett a képértelmezés és képfeldolgozás elméletének és fizikai tartalmának kiteljesedése jellemezte.

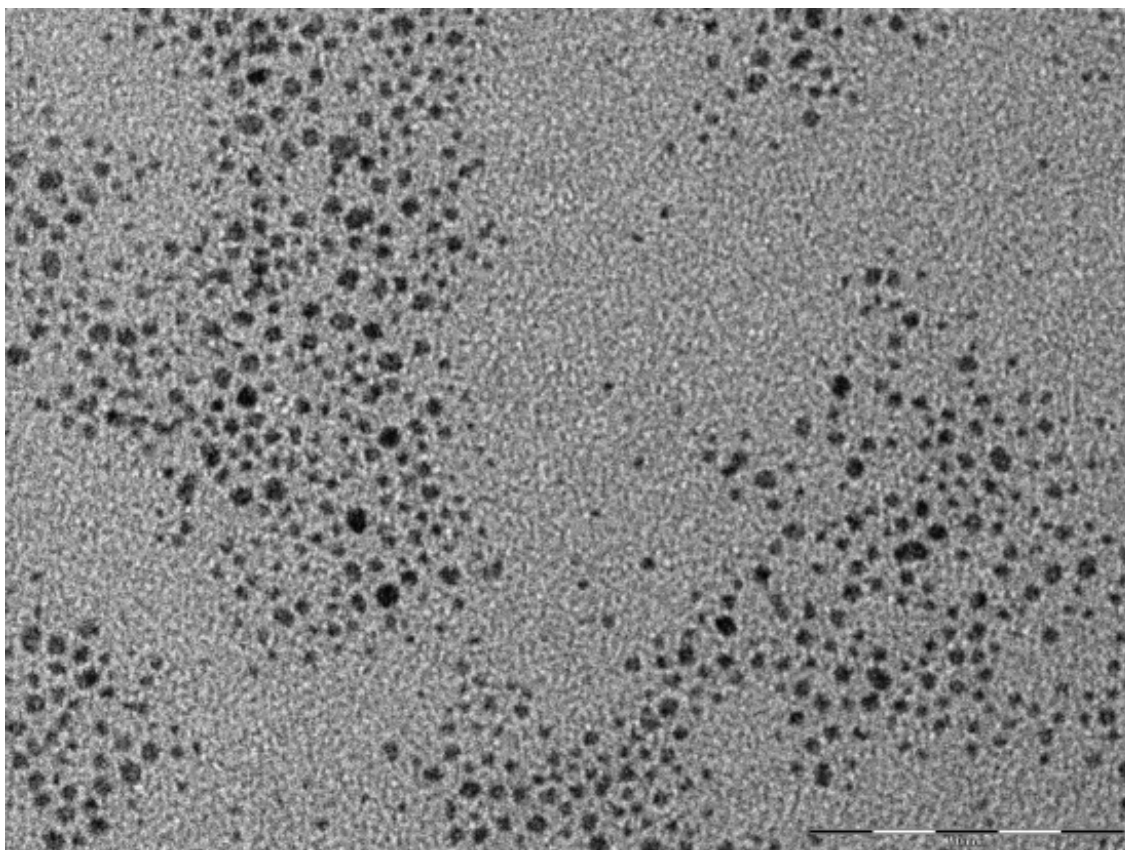
A TEM felvételek elkészítését minta-előkészítés előzi meg, ami természetesen egy makroszkópiusan homogén eloszlású minta esetén mindenképpen reprezentatívnak tekinthető.

A TEM vizsgálatok során nagy energiájú elektronsugár halad át egy vékony mintán, többek között információt biztosítva a minta részecskeméret eloszlásáról.

A mintán áthaladó, rugalmasan szóródó elektronoknak köszönhető a képalkotás és a szerkezetanalízis, míg a rugalmatlan szórás jelenti az analitikai módszerek alapját. [64]

A felvételek a részecske átmérők méretének és a további felhasználásnak leginkább megfelelő felbontásban készíthetők.

A 9. ábrán egy transzmissziós mikroszkóppal készült tipikus felvételt mutatok be.



9. ábra Alkil-tiollal stabilizált nanoarany szol TEM felvétele 50 nm-es skálán

A TEM felvétel kiértékelése a mérőműszer képelemző szoftverével történik.

A program a már előzőleg elkészített TEM felvételekből dolgozik úgy, hogy az adott felületintervallumba tartozó részecskéket megszámlálva osztályozza azokat. Az osztályok méret tartományából és az egyes osztályokhoz tartozó előfordulási mértékből kalkulálja az átlagos részecske méretet.

A nanoarany szolban lévő szemcsék átmérője ellenőrizhető a dinamikus fényszórás (Dynamic Light Scattering: DLS) elvén működő műszerrel is.

DLS elméletileg jól megalapozott módszer a tipikusan μm alatti - az újonnan kifejlesztett műszaki megoldásokkal már 1 nm alatti - méretű molekulák és részecskék méretének és méreteloszlásának meghatározására. [65]

Az emulziókban, szuszpenziókban a termikus energia miatt mozgásban lévő oldószer molekulák hatására a vizsgálandó molekulák vagy részecskék Brown-mozgást

végeznek. Az ezeket a molekulákat vagy részecskéket bevilágító lézertény intenzitásának ingadozása alapján lehet számítani az úgynevezett hidrodinamikai átmérőt, [66] ami nagyobb a TEM módszerrel mérhetőnél, mert a „mag” átmérőjéhez a módszerrel hozzámérik a felületi szerkezetet jellemző méretet is.

Az arany nanorészecskék aggregálódása, ahogy arra már korábban utaltam bekövetkezhet a hordozó bevonása során is. Ennek következtében szükség van az elkészült érzékelők működési vizsgálatára is.

A vizsgálat céljára felhasználható anyaggal szemben alapvető követelmény, hogy az érzékelő-anyag nanoszerkezetét ne tegye tönkre, és ebből következően az érzékelő reverzibilisen viselkedjen.

Az EIS vizsgálat során felvett spektrumnak az anyag hatására reprodukálható, ellenőrizhető változást kell mutatni, hogy a visszaállítás is mérhető legyen.

Potenciális megfelelő referenciaanyag a toluol, mert egyfelől az nanoarany szol Brust-Schiffirin előállítási módszerének szerves reakcióközege [55], másfelől a szakirodalom alapján a vizsgált érzékelő típus gyakorlatilag a toluolra reverzibilis. [41,47,67]

A toluol színtelen, a benzoléra emlékeztető szagú szobahőmérsékleten folyadék. Apoláris vegyületként, vízben nem oldódik, szerves oldószerekkel korlátlanul elegyedik.

A toluol monociklusos aromás szénhidrogén, amelynek a π -elektronrendszerét a molekulapálya-elmélet hat egyenrangú sp^2 állapotú szénatommal írja le és a π -elektronok delokalizációjával magyarázza. Ez az elektronszerkezet egyfelől stabilitást biztosít a molekulának, másfelől viszont elektrofil reagensekkel könnyen polarizálható.

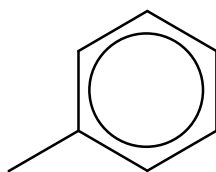
Moltömege: 92,14 g/mol

Forráspontja: 111°C

Sűrűsége: 0,8669 g/cm³

Oldhatósága vízben: 0,53g/l (20-25°C)

A toluol szerkezeti képlete a 10. ábrán látható.



10. ábra A toluol szerkezeti képlete

III.2. MÓDSZEREK

Felhasznált anyagok

A vizsgálat során felhasznált, alább felsorolt anyagok analitikailag legtisztább minőségűek voltak.

Tetraoktil-ammónium-bromid (Sigma A.)

Hexántiol (Sigma A.)

$\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Sigma A.)

Toluol (Carlo Erba)

Nátrium-borohidrid (Reanal)

Deszillált víz

A toluolt referenciaanyagként használva 25 °C-on telített gőzteret hoztunk létre.

A vizsgáltok során alkalmazott koncentrációt a 6. táblázat adatai alapján számítottam.

6. táblázat: A referenciaanyag fizikai-kémiai adatai [63]

Név	Összegképlet	Moltömeg (g/mol)	Sűrűség (g/ml)	Gőznyomás (kPa)
toluol	C_7H_8	92,14	0,8668	3,79

Katonai integrált érzékelő előállítása

A hexántiollal stabilizált nanoarany szol és a felhasználásával előállított érzékelők elkészítése a II. fejezetben leírtak szerint történt.

TEM vizsgálat

Az interdigitális elektródák bevonása előtt a vegyi érzékelő készítéséhez előállított szolban az arany nanoszemcsék méretét az MTA KK Morgagni 268D típusú Transzmissziós elektronmikroszkópjával határoztuk meg.

A felvételek 280.000x nagyításban készültek.

A berendezés pontfelbontása 0,45 nm, a vonalfelbontása 0,34 nm volt. A berendezés képe a 11. ábrán látható.



11. ábra Morgagni 268D típusú transzmissziós elektronmikroszkóp az MTA KK laboratóriumában

Az arany nanorészecskék méretét és méreteloszlását a dinamikus fényszórás elvén működő Zetasizer Nano Zs készülékkel ellenőriztük, amit az 1 nm és 5 μm közötti részecske tartományban használtunk.

A hexántiollal stabilizált nanoarany szol nanorészecskéi méretének ellenőrzését követően az érzékelő anyagot a hordozóra integráltuk és az így elkészült érzékelőket EIS módszerrel vizsgáltuk.

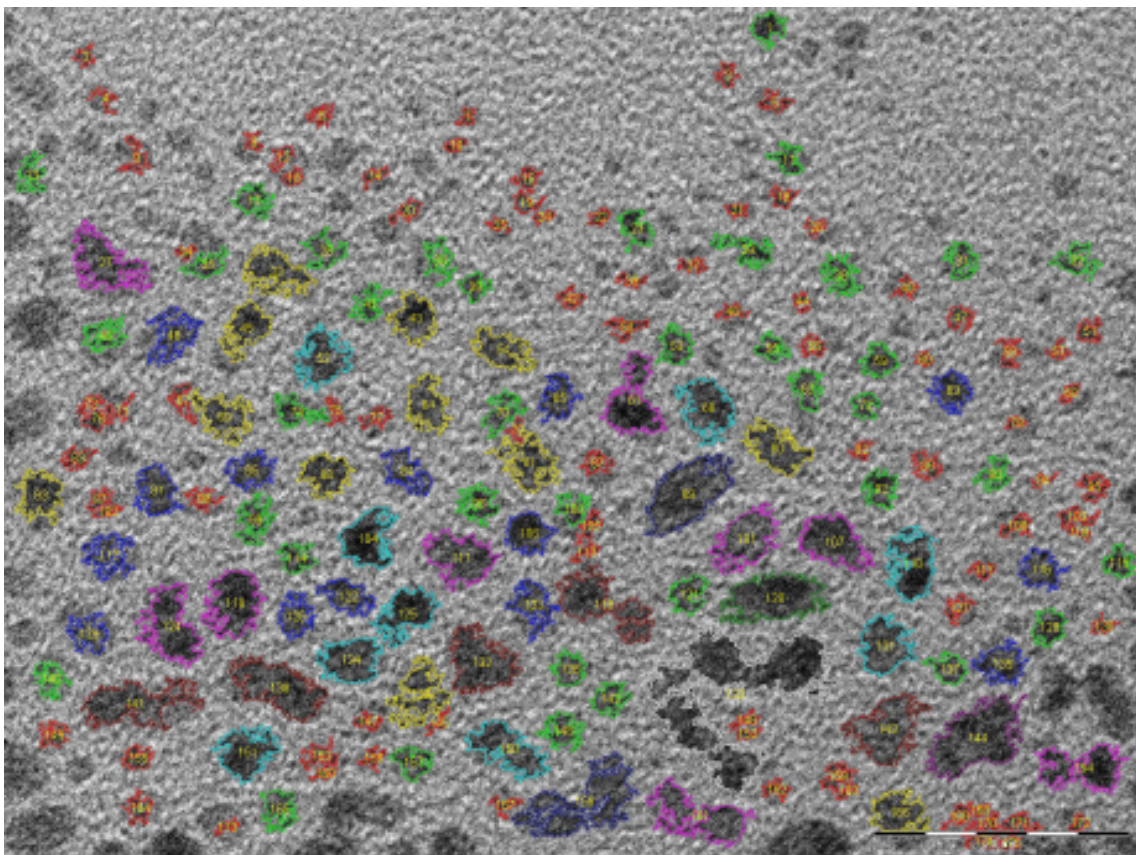
EIS vizsgálat

A vizsgálatot a II. fejezetben leírt berendezéssel és az ott ismertetett beállításokkal végeztük.

Az érzékelőket először tiszta levegőn, majd toluolra telített levegőben és azt követően a reverzibilitás ellenőrzésére ismét tiszta levegőben ellenőriztük.

III.3. EREDMÉNYEK

Az érzékelő elkészítéséhez használt szol TEM vizsgálatának felvételét a 12. ábrán láthatjuk.



12. ábra A hexántiollal stabilizált nanoarany szol TEM felvétele 20 nm-es skálával.

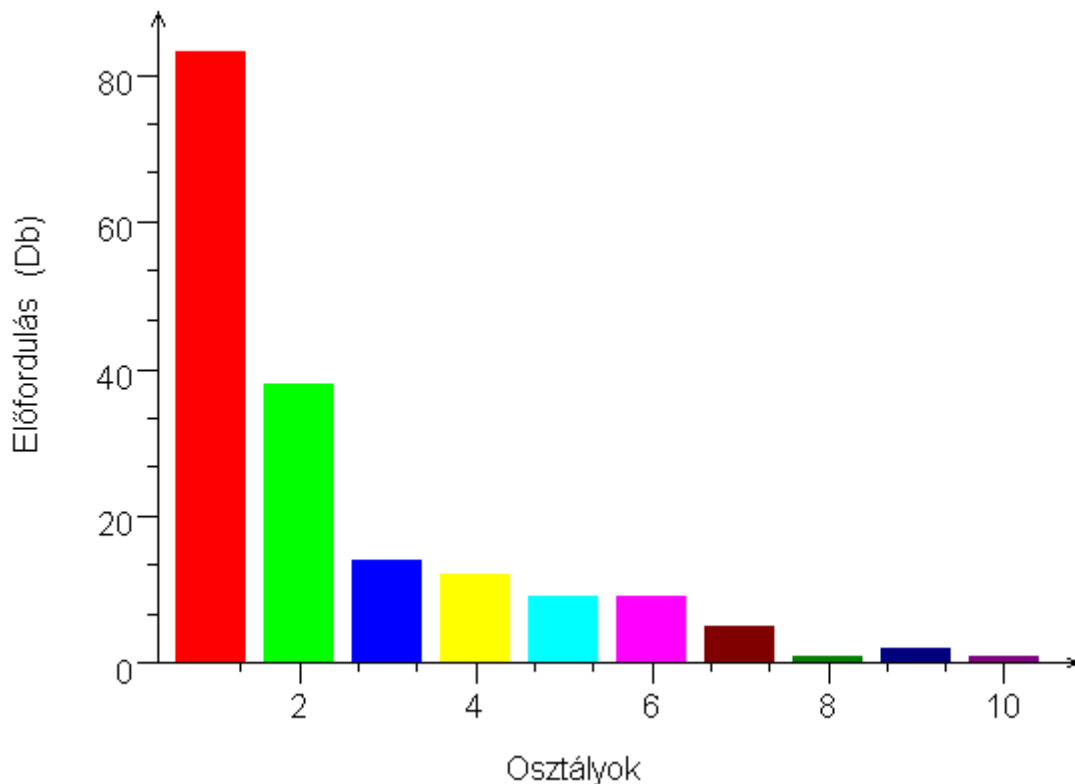
Az ábrán megfigyelhető az egyes felületintervallumba tartozó részecskék csoportosítása.

A TEM felvételen észlelt részecskék felületintervallumok szerinti osztályokba sorolását a 7. táblázatban rögzítettem.

A 7. táblázat alapján készült hisztogramot a 13. ábrán mutatom be.

7. táblázat: A felület intervallumok osztályozása a TEM felvétel alapján

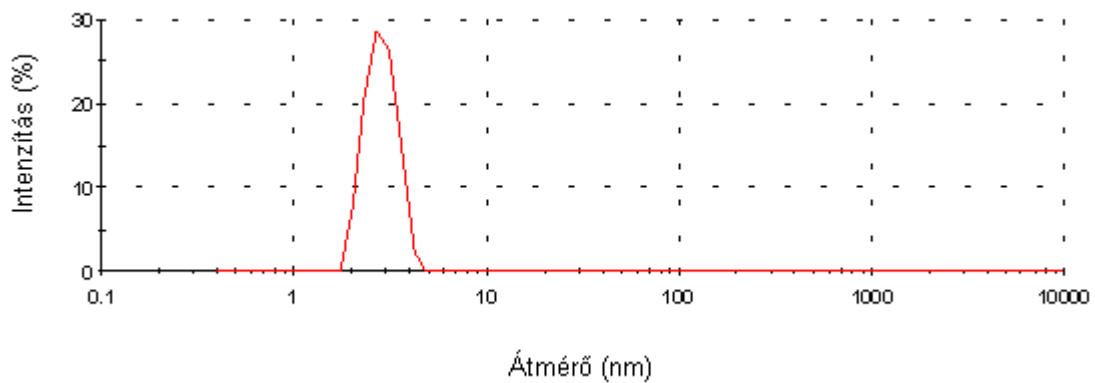
Osztályok	Alsó határ (nm ²)	Felső határ (nm ²)	Előfordulás (db)
1	0,00	3,00	83
2	3,00	6,00	38
3	6,00	9,00	14
4	9,00	12,00	12
5	12,00	15,00	9
6	15,00	18,00	9
7	18,00	21,00	5
8	21,00	24,00	1
9	24,00	27,00	2
10	27,00	30,00	1



13. ábra A hexántiollal stabilizált nanoarany szol TEM felvétele alapján a felületintervallum-osztályokhoz előfordulás

A TEM felvétel felhasználásával készült hisztogram alapján megállapítható, hogy a hexántiollal stabilizált nanoarany szolban az arany nanorészecskék a felületük alapján osztályozva 48%-a az első és legalább 76%-a az első három osztályba tartozik. Figyelembe véve, hogy az 1. osztály felső határa 3 nm^2 , és a 3. osztály felső határa 9 nm^2 az átlagos részecske átmérő 1 és 3 nm között van.

A DLS módszerrel vizsgálva a nanoarany szolt, az átlagos részecske átmérő kiszámítása a 14. ábrán látható méreteloszlási görbe alapján történt.

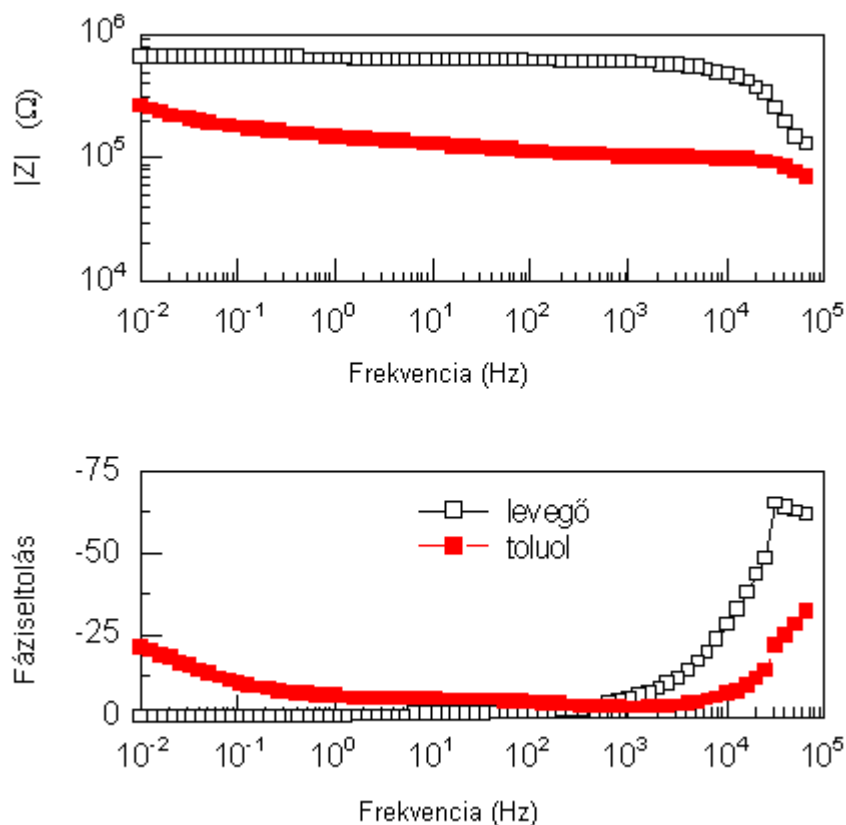


14. ábra Dinamikus fényszórás módszerével kapott méreteloszlási görbe

A dinamikus fényszórással mért részecskeátmérők átlaga: 2,66 nm, a félértékszélesség: 0,55 nm volt.

Az EIS mérések során a referenciaanyag alkalmazott koncentrációja 0,140 g/l volt.

A katonai érzékelőt 25°C -on tiszta levegőn, majd a toluolra telített légtérben rögzített spektrumait Bode ábrázolásban a 15. ábrán, a jobb összehasonlíthatóság kedvéért együtt mutatom be.



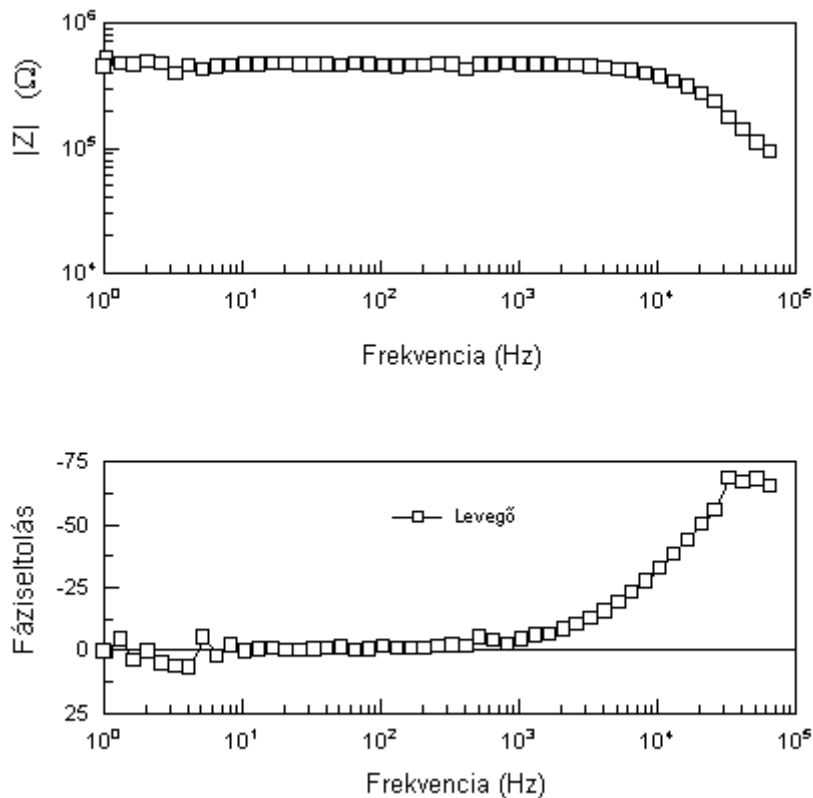
15. ábra A kísérleti katonai érzékelő EIS spektruma tiszta és toluolra telített levegőben

A Hexántiollal stabilizált nanoarany szol bevonatú érzékelő $|Z|$ értékeit a tiszta levegőn, és a toluol telített gőztérben felvett EIS spektrumok alapján 1 kHz-nél számoltam. (8. táblázat)

8. táblázat: A vizsgált érzékelő impedanciái $f=1$ kHz-nél

Név	$ Z $ (k Ω)
toluol	$95 \pm 0,28$
levegő	$550 \pm 1,6$

Az érzékelőt 30 perc múlva tiszta levegőn ismét vizsgáltuk az érzékelőt, az EIS spektrumot a 16. ábrán mutatom be.



16. ábra A kísérleti katonai érzékelő EIS spektruma
tiszta levegőben 30 perccel az első mérés után.

1 kHz-él az impedancia nagysága 388 ± 1 k Ω és a fáziseltolás alakja gyakorlatilag visszaállt.

III.4. AZ EREDMÉNYEK ÉRTÉKELÉSE

A TEM vizsgálatok eredményeként meghatározott átlagos részecskeátmérő 1 és 3 nm között volt, ami ellentmond a DLS módszerrel kapott 2,66 nm-es közepes részecske átmérőnek, mert a DLS módszernél hidrodinamikai átmérőről kapunk információt, a szemcsék felületén kialakult nanoszerkezetet is magába foglalja.

A TEM mérési módszerrel kapott eloszlás (13. ábra) esetén megfigyelhetjük, hogy az 1. osztályban a részecskék csaknem 48%-a, amíg a 3. osztályban mindössze csak 8%-a található, tehát biztosan állítható, hogy az átlagos részecskeátmérő 2 nm-nél van.

DLS módszerrel mért értékből leszámítva a nanoarany szemcsék felületén kialakult nanoszerkezet vastagságát, ami az irodalmi adatok szerint 0,5 nm [44] a hexántiollal stabilizált nanoarany szol esetén megállapíthatjuk a TEM és a DLS adatok jó egyezést mutatnak.

Figyelembe véve, hogy az irodalomban az interdigitális elektródákra felvihető alkil-tiollal stabilizált arany szol érzékelő-anyag arany nanoszemcséinek optimális méretét 1 és 5 nm között [48] adják meg, a vizsgált szol alkalmazható volt az interdigitális elektródákon.

Az érzékelő tiszta levegőn felvett EIS spektrumának Bode ábrázolása (15. ábra) gyakorlatilag mérés hibán belül egyezett a 8. ábrán bemutatottal.

A toluol kölcsönhatásba lép a hexántiollal stabilizált nanoarany szol érzékelő-anyaggal, ami megváltoztatja az érzékelő elektromos tulajdonságait.

Az érzékelőt ebben az esetben is párhuzamos RC körrel modelleztem, és a fáziseltolás figyelembevételével megállapíthatjuk, hogy a kapacitív tag itt sem ideális.

A toluol jelenlétében negatív fáziseltolás lép fel a 10 Hz alatti és a 4 kHz feletti frekvenciatartományban.

Az $d|Z|$ 1 kHz-nél itt is optimálisan meghatározható, mert a vizsgált rendszer itt is gyakorlatilag R-ként viselkedik. A $d|Z|$ gyakorlatilag megegyezik a dR -vel.

A 30 perc elteltével ismételt vizsgált érzékelő egyértelműen mutatja, hogy reverzibilis a toluolra. (16. ábra)

A toluollal ellenőrizhető a hexántiollal stabilizált nanoarany szol bevonatú érzékelő működőképessége.

Az aggregálódott érzékelő-anyag érzékenysége csökken, aminek jelentkezni kell az EIS spektrum alakjában is.

III.5. KÖVETKEZTETÉSEK

A katonai integrált vegyi érzékelők elkészítésének kritikus lépéseinek ellenőrzéséhez és kézbentartásához szükséges egy olyan minősítő vizsgálat, amely megbízható

információt biztosít az elkészült szolok nanoarany szemcseméretéről és minősíti a szol felvitelének sikerességét.

A TEM és az EIS lehetőségeit megvizsgálva, célszerű a két módszerre épülő minősítő eljárás alkalmazása a katonai integrált vegyi érzékelők előállításának ellenőrzésére.

Az eljárás magába foglalja:

1. A katonai vegyi érzékelőhöz előállított hexántiollal stabilizált nanoarany szol érzékelő-anyag vizsgálatát a III. fejezetben leírt TEM módszer szerint azzal a megfelelőségi kritériummal, hogy a szemcseméret 1 és 5 nm között legyen.
2. A katonai integrált vegyi érzékelő működési vizsgálatát a III. fejezetben leírt EIS módszerrel végezzük, a toluol referenciaanyag EIS spektrumát referenciaként alkalmazva 0,05-os szignifikanciaszinten.

Az eljárás felhasználható a katonai integrált érzékelők előállításának ellenőrzésére.

IV. FEJEZET

FOSZFORSAVÉSZTEREK VIZSGÁLATA KATONAI KÍSÉRLETI INTEGRÁLT VEGYI ÉRZÉKELŐVEL

IV.1. BEVEZETÉS

Mérgező harcanyagoknak nevezik azon mérgező anyagokat, amelyek vegyi fegyverekben alkalmazhatók, és az élőerő tömeges megsemmisítését, ideiglenes vagy tartós harcképtelenségét okozzák. E definíció alapján a mérgező harcanyagok mérgezőképessége az ezen anyagok és az adott élőszervezet kölcsönhatásán alapszik. A mérgező anyagok esetében a kölcsönhatás a szervezet életfolyamatainak és az egészségi állapotának múló vagy végleges (halált okozó) megzavarásának fokával jellemezhető.

A bőr, az emésztő-rendszer, valamint a légző-rendszer jelenti a mérgező anyag és származékai számára a szervezetbe vezető utakat.

A mérgező anyagok maximum 5–10 g [65] mennyiségének a szervezetben való megjelenése az élő szervezet normális életfunkcióival összeférhetetlen.

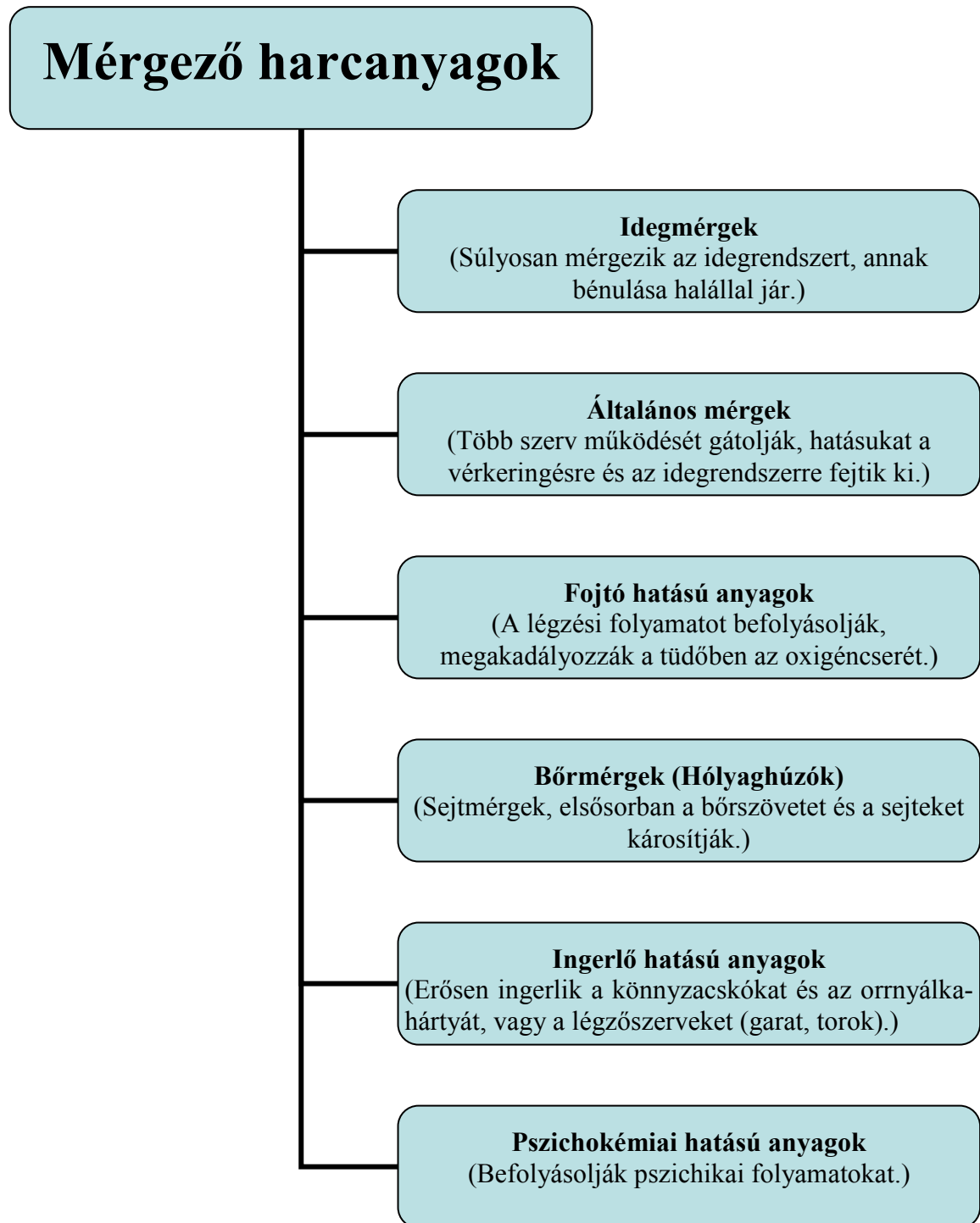
A mérgező anyagok hatása az élő szervezetre két féleképpen valósulhat meg. A megfelelően nagy anyagmennyiség akut, azonnali mérgezést vált ki. A kis mennyiségek hosszú időn át tartó szervezetbe kerülésének hatására, az akkumuláció esetén, pedig krónikus mérgezés lép fel.

A mérgezés kiváltásához szükséges mennyiség bizonyos fokig mind a kémiai anyag fizikai és kémiai tulajdonságain, mind a szervezet állapotán múlik. A mérgező anyagok és a szervezet kölcsönhatására mérgezési tünetek jelentkeznek. A behatás körülményeitől függően a biokémiai elváltozás létrejötte és a nyilvánvaló mérgezési tünetek kialakulása között percek, órák, napok telhetnek el.

Ugyanaz a méreghatás az egyes emberekben különböző elváltozásokat okozhat. Ezt a változékonyságot belső és külső tényezők befolyásolhatják. A belső tényezők közé tartozik az életkor (a gyermekek érzékenyebbek), a nem (általában a nők érzékenyebbek a mérgezésekkel szemben) és a testtömeg (a kisebb testtömeggel rendelkezők

érzékenyebbek). A külső tényezők közé tartoznak a szociális helyzet, életszínvonal, táplálkozás, életkörülmények.

A katonai gyakorlatban a mérgező harcanyagokat leggyakrabban a toxikus hatás jellege alapján szokás csoportosítani. (17. ábra)



17. ábra A mérgező harcanyagok toxikus hatás jellege szerinti csoportosítása. [65]

A mérgező harcanyagok korszerűségének szakirodalmi megítélése évtizedek óta változó, [66] de egyet azért kimondhatunk, hogy az idegmérgek képviselői mindig az élbolyba tartoznak.

Az idegmérgek közismert képviselői a foszforsavészterek, amelyek az emberi és állati szervezetekben a kémiai ingerület átvitel folyamatát gátolják azáltal, hogy a normál ingerület átviteli folyamatban meghatározó szerepet betöltő, az ingerület átvitelben résztvevő acetilkolin elbontását végző acetilkolinészteráz enzimet bénítják. A mérge hatására az acetilkolin felhalmozódik, az ingerület átvitelben zavar támad, a szervezet görcsös állapotba kerül, majd megbénul. A halálos koncentráció fele esetén gyakorlatilag lappangási idő nincs. [65]

A vizsgálatot a foszforsavészterek két, egymástól szerkezetileg eltérő képviselőjére terjesztettük ki: a diizopropilfluorfoszfátra (DFP) és az N,N-dimetilamido-O-etil-ciánfoszfátra (tabun).

A DFP

Színtelen, enyhe gyümölcsillatú, szerves oldószerekben jól oldódó folyadék. A fizikai jellemzőit a 9. táblázatban tüntettem fel.

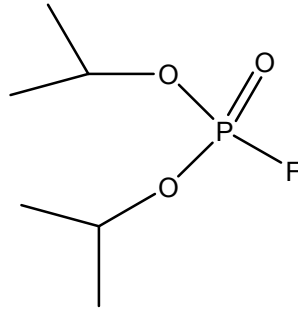
9. táblázat: A DFP fizikai adatai [65]

Név	Olvadáspont	Forráspont	Illékonyság 20°C-on
DFP	-82 °C	183 °C	5,6 mg/l

Toxicitására jellemző LD₅₀ érték: 0,44 mg/kg egerre.

A DFP 5×10^{-3} – 1×10^{-2} mg/l koncentrációban történő 5 perces belégzés esetén könnyű mérgezést okoz, de 5×10^{-2} mg/l koncentráció fölött súlyos, halálos mérgezést vált ki. [65]

A 18. ábrán a DFP szerkezeti képlete látható.



18. ábra A DFP szerkezeti képlete

A tabun

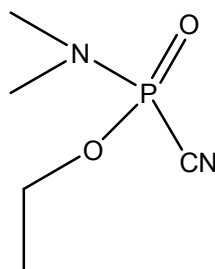
A tabun tiszta állapotban átlátszó folyadék, az ipari termék barnás árnyalatú. Szerves oldószerekben (acetonban, metanolban, széntetrakloridban) jól, vízben 20°C-on 12% mennyiségben oldódik.

A fizikai jellemzőit a 10. táblázatban tüntettem fel.

10. táblázat: A tabun fizikai adatai [65]

Név	Olvadáspont	Forráspont	Illékonyság 20°C-on
Tabun	-48 °C	240 °C	0,6 mg/l

A 19. ábrán a tabun szerkezeti képlete látható.



19. ábra A tabun szerkezeti képlete

Toxikus tulajdonságát jellemző LC₅₀: 200 mg perc/m³. [69]

A 0,005....0,01 mg/l töménységű felhők 2 perces belégzés esetén enyhe mérgezést okoznak, de súlyos mérgezés következik be 0,05..... 0,2 mg/l koncentrációknál. [65]

A mérgező harcanyagok azonosításának és kvantitatív meghatározásának fontos eszközei a modern tömegspektrométerek (MS), gázkromatográfok (GC) és a „kötőjeles” berendezések. (GC-MS)

Az MS alapelve, hogy megfelelő módszerrel ionokat generál a szerves vagy szervetlen mintából, majd a töltés-tömeg arányuknak megfelelően szétválogatja azokat. Természetesen, majdnem minden olyan technika alkalmazható (és alkalmazzák is) amellyel elérhető a gázfázisba történő ionizálás, az ionok szétválasztása és detektálása. [67]

A komplex keverékek analízisa megköveteli a szeparációs technikák összekapcsolását az MS technikával. Az első ilyen „kötőjeles” technika a GC-MS volt. [68]

A GC detektor - ami lehet egy lángionizációs detektor is - adja a kromatogramot, ami kromatográfiás oszlopról érkező tömegáramot jeleníti meg. A detektor helyett MS-t használva az információ egy olyan dimenziójához jutunk, ahol az elegy szétválasztott összetevői MS módszerrel azonosíthatókká válnak. [67]

A foszfosavészterek alkalmazott koncentrációjának GC-MS módszerrel való ellenőrzése az EIS módszerrel való pontos méréseket teszi lehetővé.

IV.2. MÓDSZEREK

Katonai integrált vegyi érzékelő előállítás:

A hexántiollal stabilizált nanoarany szol és a felhasználásával előállított érzékelők elkészítése a II. fejezetben leírtak szerint történt.

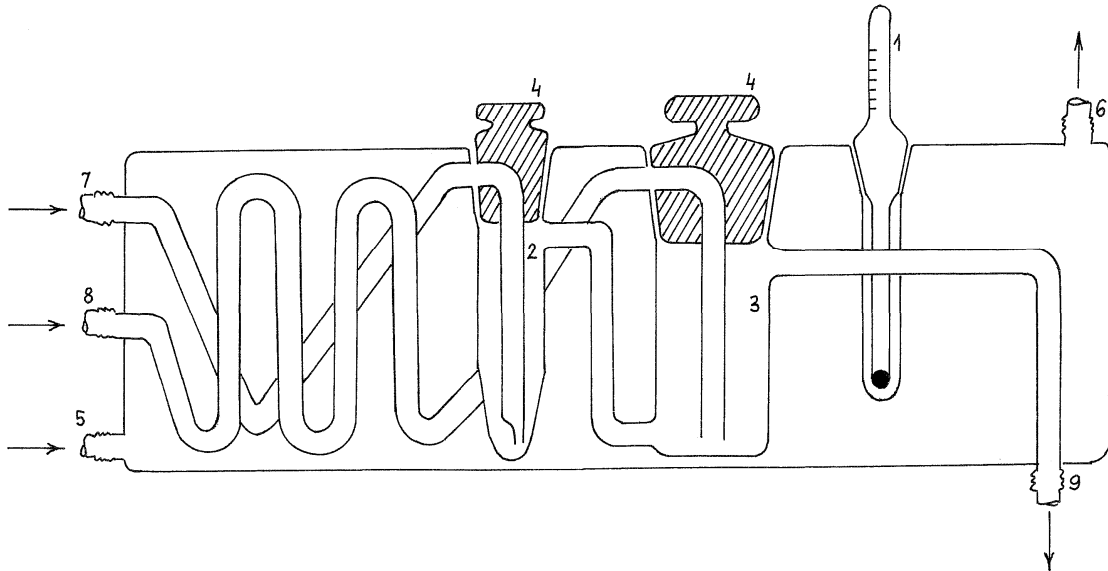
Az érzékelők minőségének ellenőrzésére a III. fejezetben leírt minősítő eljárást alkalmaztuk.

Felhasznált anyagok (az érzékelők elkészítéséhez és minősítéséhez felhasznált anyagokat nem tartalmazza):

DFP,

Tabun.

A foszforsavészter koncentrációk beállítására a 20. ábrán látható dinamikus koncentráció beállító berendezést alkalmaztuk.



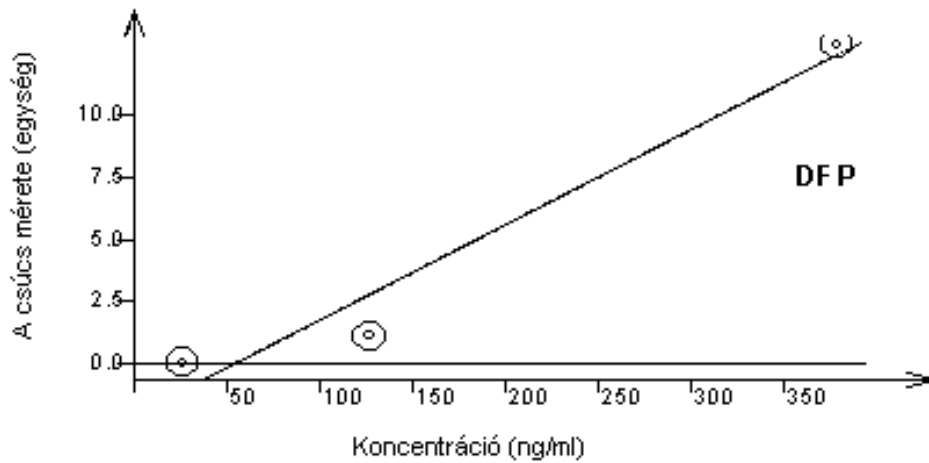
20. ábra A dinamikus koncentráció beállító berendezés

1: hőmérő, 2: elpárolgató, 3: keverő, 4: munkanyílások, 5: víz belépés,
6: víz kilépés, 7: buborékkoltató levegő belépése, 8: keverő levegő belépése,
9: szennyezett levegő kilépése

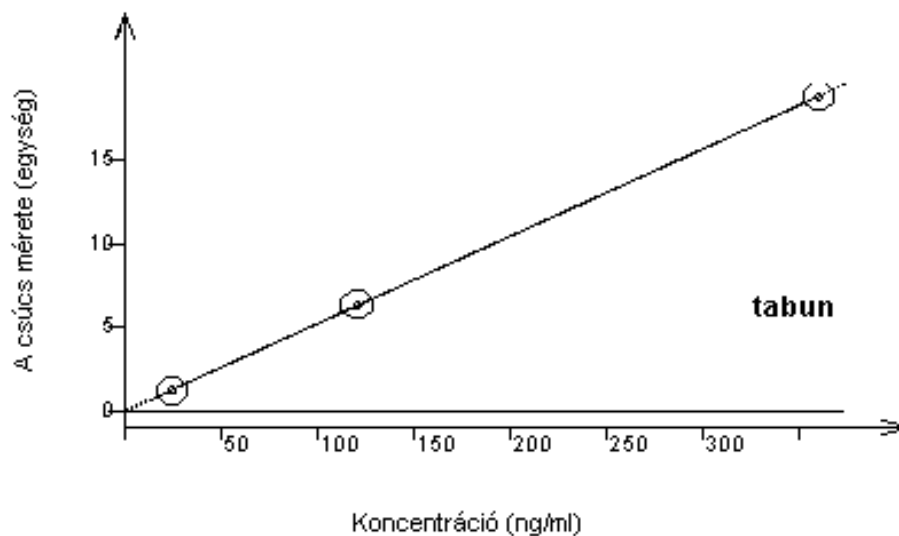
A vizsgálat során a DFP-vel szennyezett légtér koncentrációjának beállítása atmoszférikus nyomáson, 33 °C-on, a tabunnal szennyezetté 26 °C-on történt.

A szennyezett légtérből vett minták DFP tartalmát a 21. ábra a tabun tartalmát a 22. ábra kalibrációs görbéje szerint kalibrált Varian 3800 GC-ből és 1200 MS-ből kialakított GC-MS berendezéssel mértük.

A különböző hőmérsékleten mért gőz koncentrációkat, az összehasonlíthatóság biztosítása érdekében ppm-ben adtam meg.



21. ábra A DFP Varian 3800 GC/ 1200 MS-sel felvett kalibrációs görbéje
 $y=3,8268e^4x-2,0561e^6$, $R^2=0,958535$



22. ábra A tabun Varian 3800 GC/ 1200 MS-sel felvett kalibrációs görbéje
 $y=5,2215e^4x-5,8560e^4$, $R^2=0,999939$

EIS vizsgálat

A vizsgálatot a II. fejezetben leírt berendezéssel és az ott ismertetett beállításokkal végeztük.

Az érzékelőket először tiszta levegőn, majd DFP-vel és azt követően tabunnal szennyezett levegőben ellenőriztük.

IV.3. EREDMÉNYEK

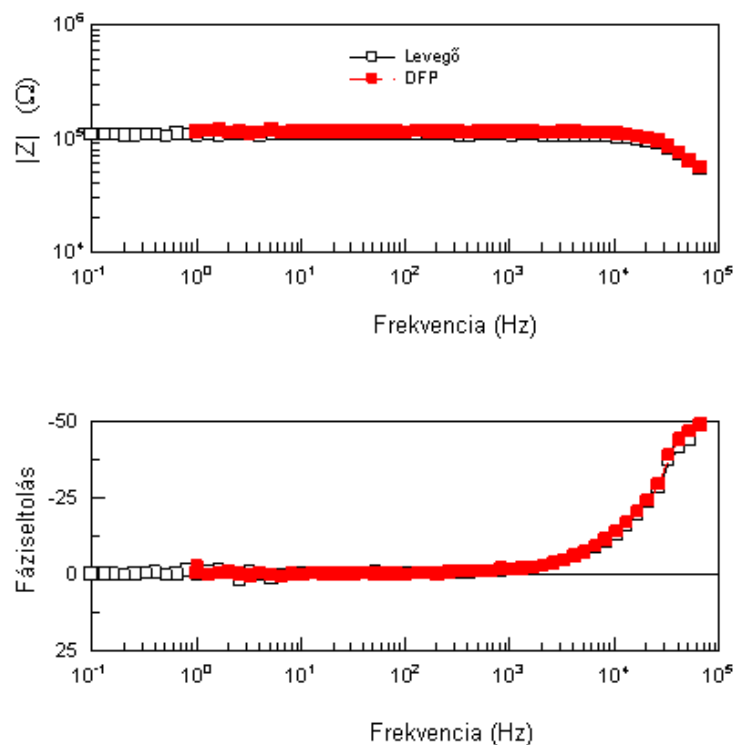
A katonai kísérleti integrált érzékelők minősítő vizsgálatának eredménye megfelelő volt.

Az alkalmazott DFP és Tabun koncentrációk adatai a 11. táblázatban találhatóak.

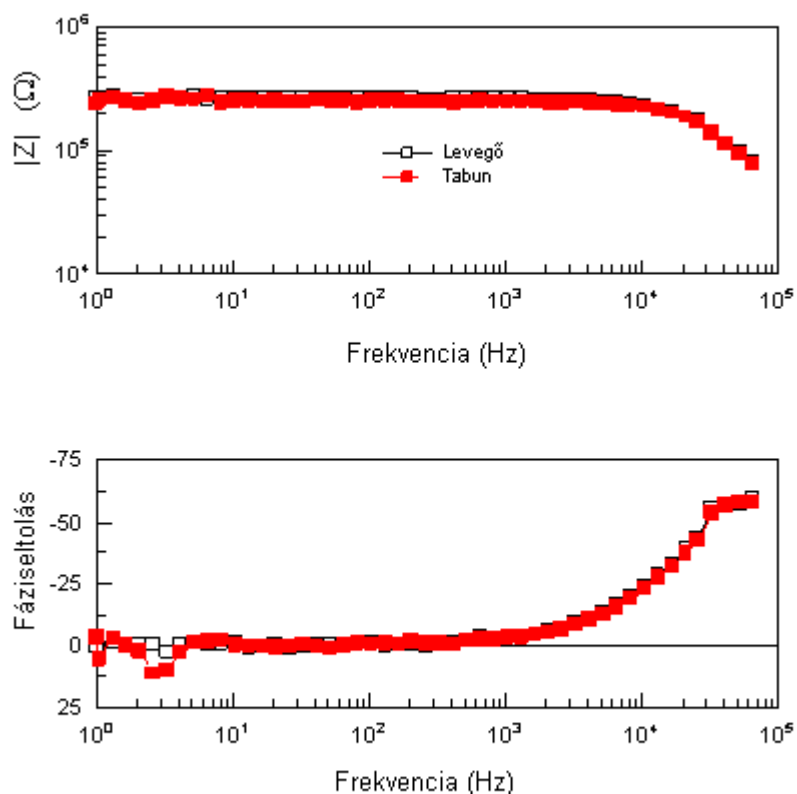
11. táblázat: Az alkalmazott DFP és Tabun koncentrációk

Fsz	DFP koncentráció (ppm)	Tabun koncentráció (ppm)
1	8,23	1,76
2	9,85	6,97
3	13,4	7,44
4	31,5	na

A DFP és a tabun EIS spektrumait a 23. és a 24. ábrán mutatom be.



23. ábra A kísérleti katonai vegyi érzékelő tiszta és DFP-vel (13,4 ppm) szennyezett levegőben



24. ábra A kísérleti katonai vegyi érzékelő tiszta és Tabunnal (7,44 ppm) szennyezett levegőben

IV.4. AZ EREDMÉNYEK ÉRTÉKELÉSE

Az érzékelő tiszta levegőn felvett EIS spektrumának Bode ábrázolása mind a DFP (23. ábra), mind a tabun (24. ábra) esetén közel egyezést mutat a szennyező anyag spektrumával.

A katonai kísérleti integrált érzékelők minősítő vizsgálatának megfelelő eredménye alapján kizárhatjuk a hibás érzékelők használatát.

Ezért célszerű az ilyen típusú érzékelők érzékenységét jellemző relatív ellenállásváltozást (R_{rel}), [30,40,44,48] kihasználva EIS adta lehetőséget, a teljes mért frekvencia tartományban vizsgálni.

Az érzékelőt ebben az esetben is párhuzamos RC körrel modelleztem, ezért az ellenállást egy adott frekvencián az impedancia értékek valós és képzetes részéből a (14) összefüggés alapján számolható:

$$R = \frac{\operatorname{Re}(Z)^2 + \operatorname{Im}(Z)^2}{\operatorname{Re}(Z)} \quad (14)$$

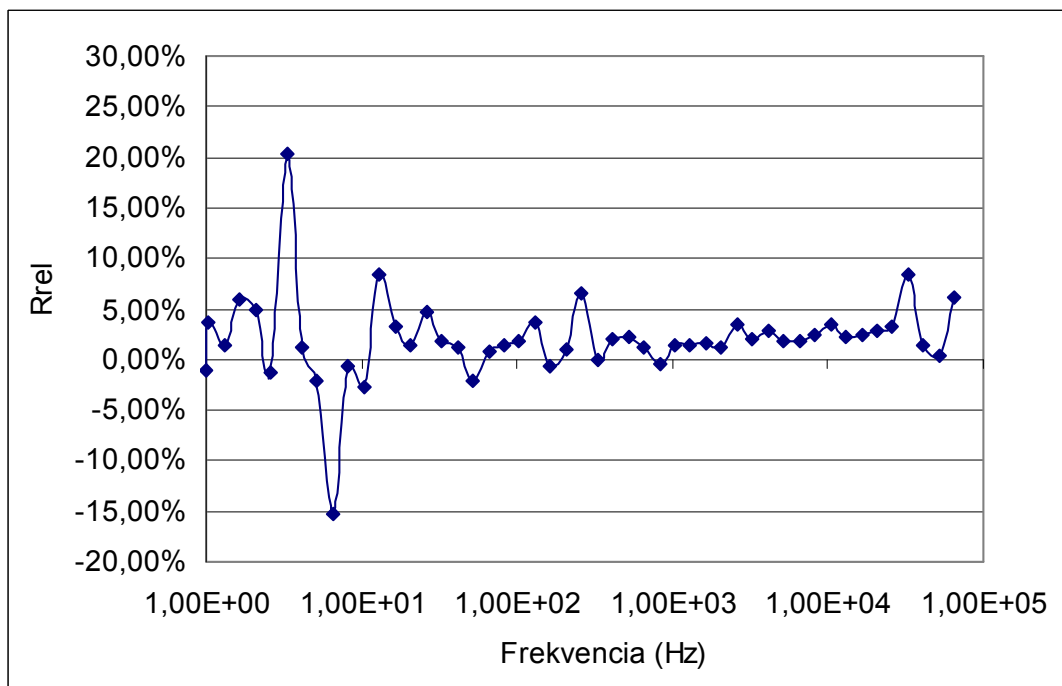
Az R_{rel} számítására alkalmazott összefüggés:

$$R_{rel} = \frac{R - R_a}{R} \quad (15)$$

Ahol: R_a : Az ellenállás az analizált anyaggal szennyezett légtérben

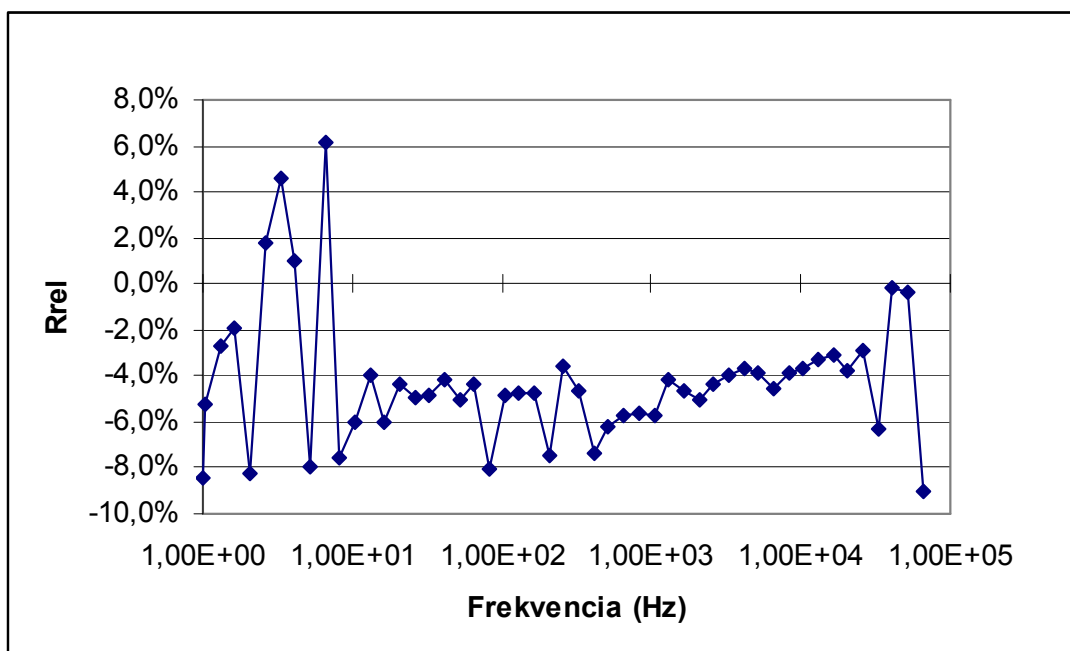
R : Az ellenállás levegőn.

A relatív ellenállás-változást a frekvencia függvényében DFP szennyezés esetében a 25. ábrán a tabun szennyezés esetében a 26. ábrán mutatom be.



25. ábra Relatív ellenállás-változásának frekvencia függése
DFP szennyezés esetén

Tanulmányozva a relatív ellenállás-változásának frekvencia függését DFP szennyezés esetén (25. ábra) azt tapasztaljuk, hogy 1 és 400 Hz közötti és 25 kHz feletti frekvencia tartományokban a függvényt nagy szórás jellemzi. Ezek a frekvencia tartományok alkalmatlanok a relatív ellenállás-változás/DFP koncentráció függésének vizsgálatára.



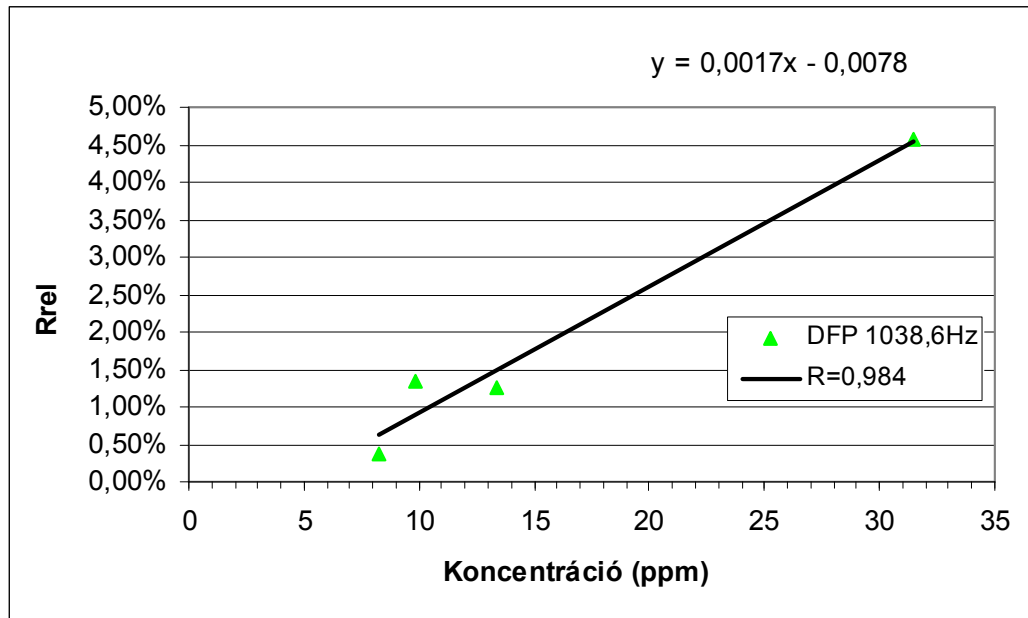
26. ábra Relatív ellenállás-változásának frekvencia függése tabun szennyezés esetén

Vizsgálva a relatív ellenállás-változásának frekvencia függését tabun szennyezés esetén (26. ábra) azt tapasztaljuk, hogy 1 és 400 Hz közötti és 25 kHz feletti frekvencia tartományokban a függvényt nagy szórás jellemzi. Ezek a frekvencia tartományok ebben az esetben is alkalmatlanok a relatív ellenállás-változás/tabun koncentráció függésének vizsgálatára.

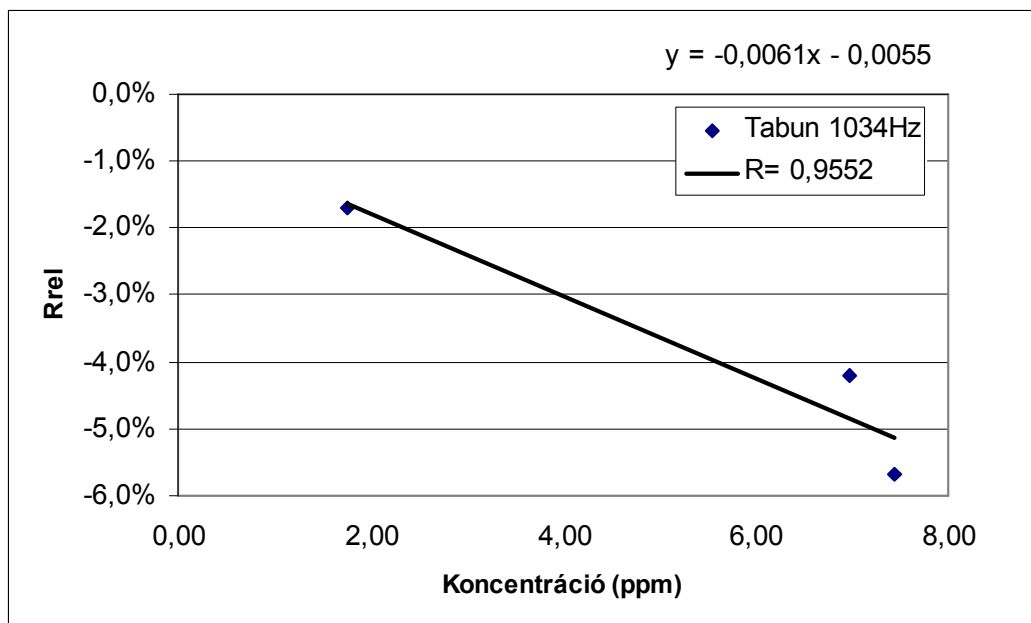
A II. és a III. fejezet EIS vizsgálatainak eredményeit is figyelembe véve a relatív ellenállás-változásának frekvencia függése alapján, 1 kHz-nél veszem fel a relatív ellenállás-változások koncentráció függését.

A két foszforsavészter esetén a relatív ellenállás-változás koncentráció függését a 27. és 28 ábra segítségével hasonlíthatjuk össze.

A diagramok adatait lineáris regresszió módszerével közelítettem.



27. ábra A DFP relatív ellenállás változásának koncentráció függése



28. ábra A Tabun relatív ellenállás változásának koncentráció függése

Az érzékelők érzékenysége a DFP-re és a Tabunra eltérő volt, amelynek háttérében az érzékelő-anyag és a szennyező anyagok között feltételezhetően végbemenő eltérő reakciók állnak.

Az eltérő viselkedést jól jellemzik a 27. és 28. ábrán bemutatott eltérő relatív ellenállás-változás koncentráció karakterisztikák. A karakterisztika anyagi minőség függő, ezért alkalmas lehet a foszforsavészterek megkülönböztetésére.

IV.5. KÖVETKEZTETÉSEK

Kísérleti katonai integrált vegyi érzékelő a vizsgált foszforsavészterekkel kölcsönhatásba lép, és alkalmas a foszforsavészterek vizsgálatára.

Az EIS módszer alkalmas a kölcsönhatás vizsgálatára, és alkalmazásával behatárolhatók az érzékelő működtetésére alkalmazható frekvencia tartományok.

A relatív ellenállás-változás vizsgálatával, amely szoros kapcsolatban áll az érzékelő érzékenységével, felvehető a relatív ellenállás-változás koncentráció karakterisztika, amely az adott vegyi érzékelőt minősíti a mért gázra.

Az érzékelő karakterisztikája 1 kHz-en mérve lineáris DFP esetében 8,23-31,5 ppm, tabun esetében 1,76-7,44 ppm koncentrációtartományban.

A vizsgálat tapasztalatai felhasználhatóak egy integrált vegyi érzékelő működésén alapuló kimutató eszköz kifejlesztéséhez.

V. FEJEZET

KATONAI KÍSÉRLETI INTEGRÁLT ÉRZÉKELŐ ALKALMAZHATÓSÁGÁNAK VIZSGÁLATA A KATONAI BŐRVÉDŐ-ESZKÖZÖK ANYAGÁNAK ELLENŐRZÉSÉRE

V.1. BEVEZETÉS

Az ABV anyagokkal szembeni védekezés eszközei között fontos szerepet töltenek be az egyéni védelem eszközei.

Az egyéni védelem eszközeinek hatékonyságát alapvetően meghatározza a bőrvédő-eszközök ABV anyagokkal szembeni védőképessége. A védőképesség rendszeres vizsgálata szükséges mind a fejlesztés, mind a rendszerben tartás időszakában.

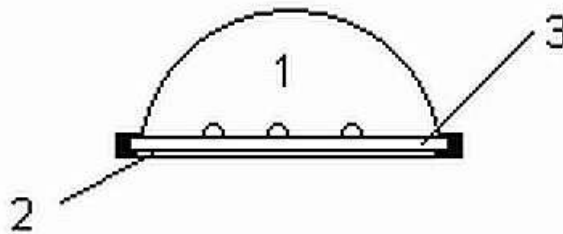
A kialakult személyi feltételek, valamint a rendelkezésre álló, egyre szűkülő pénzügyi források megkövetelik az egyszerűbb és gazdaságosabban megvalósítható, ugyanakkor megbízható vizsgálati eljárások kutatását és alkalmazását.

A vegyivédelmi logisztika szakterületén sajátos helyzet kialakulása várható, mert az eszközök egy része raktári készletként fogja elérni a szavatossági idő lejártát. Ha a szükségleteknek megfelelő mennyiségű új eszköz beszerzésére nem lesz lehetőség, ami valószínűsíthető, reálisan kell számolni a szavatossági idő meghosszabbítására irányuló igényekkel.

Mіндеz azt jelenti, hogy sürgető aktualitása van a katonai bőrvédő-eszközök védőképessége vizsgálati eljárásainak megújítására a kor követelményeihez való igazítására.

A katonai bőrvédő-eszközök védőképességét az átütés vizsgálat során meghatározható átütési idővel jellemzik.

A szigetelő típusú védő eszközök anyagai vizsgálatának klasszikus elrendezését szemlélteti a 29. ábra.



29. ábra Katonai bőrvédő eszköz anyagának átütés vizsgálata (elvi vázlat).

1: Tesztanyag-cseppek, 2: Indikátorpapír 3: Vizsgálati minta

Az eljárás lényege, hogy a minta eszközből kivágott mintegy 5 cm^2 felszínű vizsgálati minta színére tesztanyagot cseppentenek, amely az anyagon átjutva az indikátor papír színváltozását okozza.

A tesztanyag felcseppentéstől a színváltozásig eltelt időt nevezik átütési időnek. Az eljárás rövid leírása is jól érzékelteti az eredmény bizonytalanságát.

Az eljárás során tesztanyagként a bisz(2-kloroetil)szulfidot, triviális nevén a kénmustárt használják.

A kénmustár hólyaghúzó típusú mérgező harcanyag, amely szobahőmérsékleten színtelen viszkózus folyadék.

A tiszta kénmustár csaknem szagtalan. A nyomnyi szennyeződések sárga színt és jellegzetes, tormára, mustárra, romlott káposztára vagy fokhagymára emlékeztető szagot adnak a kénmustárnak. Szerves oldószerekben, alkoholban jól, vízben gyakorlatilag nem oldódik. (0,8 g/l).

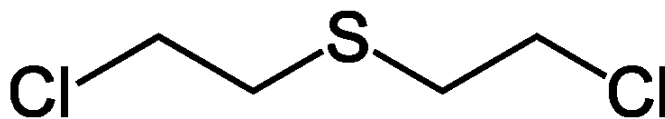
Sűrűsége : $1,2963 \text{ g/cm}^3$

A fizikai jellemzőit a 12. táblázatban tüntettem fel.

12. táblázat: A kénmustár fizikai adatai [65]

Név	Olvadáspont	Forráspont (15/10 Hgmm vákuumban)	Illékonyság 20°C-on
Kénmustár	14,5 °C	107/97 °C	0,6 mg/l

A 30. ábrán a kénmustár szerkezeti képlete látható.



30. ábra A kénmustár szerkezeti képlete

Elsősorban a bőrfelületen hatásos, már $0,2 \text{ mg/cm}^2$ szennyezés maradandó változást okoz.

Az LD_{50} érték patkányok esetén $0,2 \text{ mg/kg}$.

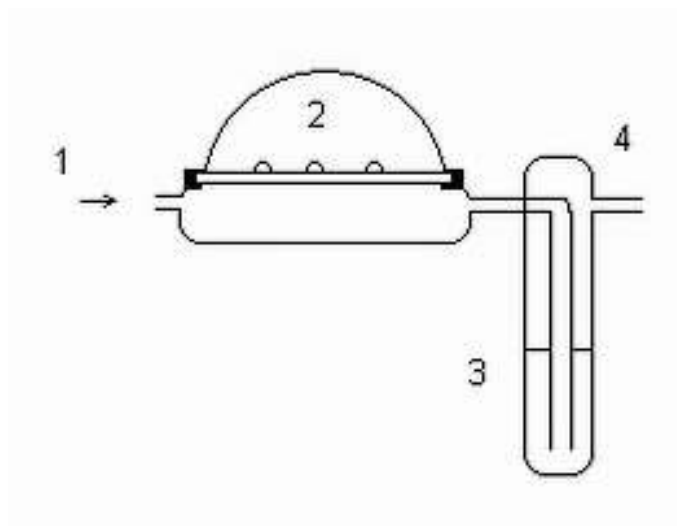
Belélegezve is komoly mérgező hatást fejt ki. $0,001 \text{ mg/l}$ koncentráció 15 perces belégzés után enyhe mérgezést, $0,01 \text{ mg/l}$ koncentrációban 15 perces belégzés után pedig komoly sérülést okoz.[65]

Az átütés vizsgálat egyik legkorszerűbb módszerének a GC-vel ellenőrzött eljárást nevezhetjük.

Az eljárás lényege, hogy a védőeszközből 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 GC-vel vizsgálják. Ebben az esetben az átütési időnek a tesztanyag felcseppentésétől az adott fajlagos koncentráció ($4 \text{ } \mu\text{g/cm}^2/24 \text{ óra}$) kialakulásáig eltelt időt tekintik.

A vizsgálat elrendezését a 31. ábrán láthatjuk.



31. ábra Katonai bőrvédő eszköz anyagának átütés vizsgálata
gázkromatográffal (elvi vázlat).

1: Tiszta levegő belépése, 2: Tesztanyag-cseppek 3: Elnyelő közeg, 4: A levegő kilépése a szűrő irányába.

A rendszer természeténél fogva nagyfokú precizitást és speciális szakértelmet igényel, mert a GC kezelésén túl, a levegőáramot úgy kell beállítani, hogy a vizsgálati mintára gyakorolt szívása elhanyagolható legyen, a drága laboratóriumi műszert a tesztanyagra kalibrálni és folyamatosan karbantartani kell.

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 Magyar Honvédség rendszeresített szűrő típusú védőeszközei anyagainak vizsgálatát a vázolt módszerek módosított változataival végzik. A módosítás, amikor egy vékony polietilén fóliát helyeznek a minta színe és a tesztanyag közé, gyakorlatilag a vizsgálati minta előkészítését érinti.

A kis átütés idejű, polimer szálakból álló fólia szerepe a vizsgálatban, hogy a koncentrált tesztanyag-cseppeket oszlassa szét, és egy az átütési görbékre jellemző állandó koncentrációt biztosít a vizsgálat időtartamára.

Egy vegyi érzékelő alkalmas lehet, definiált körülmények között az alkalmazott bisz(2-kloroetil)szulfid tesztanyag megbízható detektálására, és a katonai bőrvédő-

eszközök anyagai védőképességének ellenőrzésére. A vegyi érzékelők e célra történő alkalmazásának komoly műszaki, gazdasági és személyi következményei lehetnek.

V.2. MÓDSZEREK

Katonai integrált vegyi érzékelő előállítása:

A hexántiollal stabilizált nanoarany szol és a felhasználásával előállított érzékelők elkészítése a II. fejezetben leírtak szerint történt.

Az érzékelők minőségének ellenőrzésére a III. fejezetben leírt minősítő eljárást alkalmaztuk.

Felhasznált anyagok (az érzékelők elkészítéséhez és minősítéséhez felhasznált anyagokat nem tartalmazza):

Kénmustár.

A kénmustár koncentrációjának beállítására a 20. ábrán látható dinamikus koncentráció beállító berendezést alkalmaztuk.

A vizsgálat során a kénmustárral szennyezett légtér koncentrációjának beállítása atmoszférikus nyomáson, 26 °C-on történt.

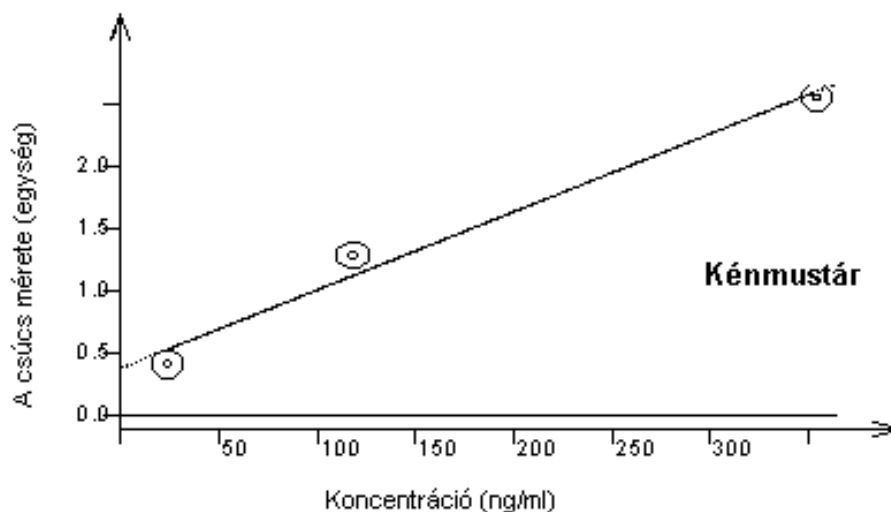
A szennyezett légtérből vett minták kénmustár tartalmát a 32. ábra kalibrációs görbéje szerint kalibrált Varian 3800 GC-ből és 1200 MS-ből kialakított GC-MS berendezéssel mértük.

A különböző hőmérsékleten mért gőz koncentrációkat ppm-ben adtam meg.

EIS vizsgálat

A vizsgálatot a II. fejezetben leírt berendezéssel és az ott ismertetett beállításokkal végeztük.

Az érzékelőket először tiszta levegőn, majd kénmustárral szennyezett levegőben ellenőriztük.



32. ábra A Kénmustár Varian 3800 GC/ 1200 MS-sel felvett kalibrációs görbéje

$$y=6278,2681x-3,7418e^5, R^2=0,981344$$

V.3. EREDMÉNYEK

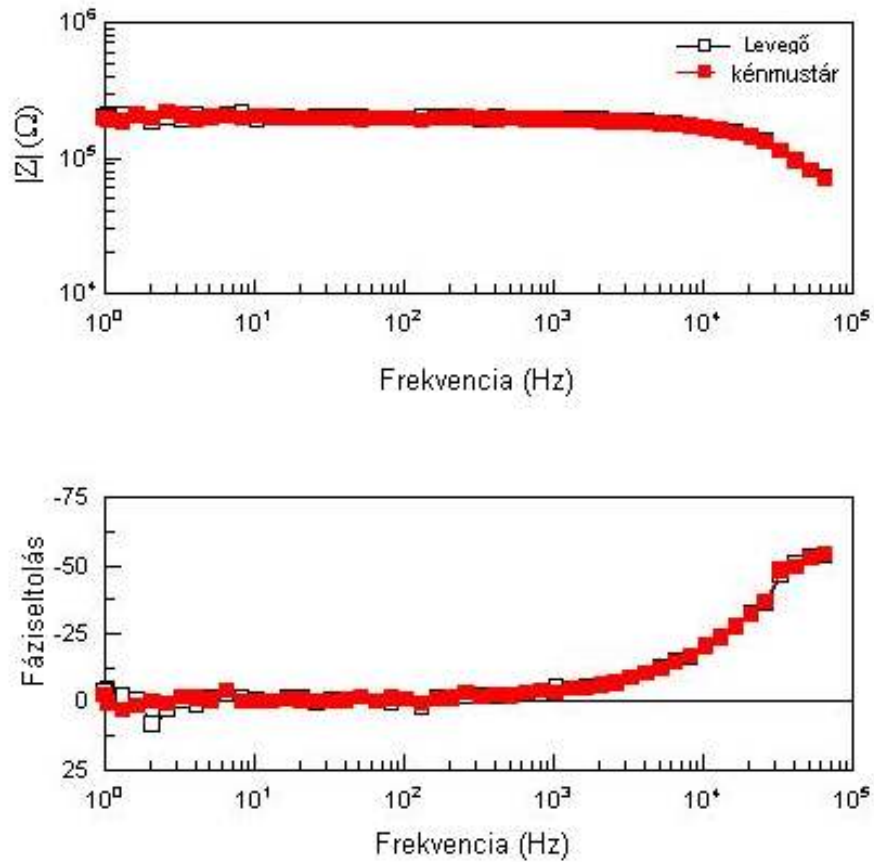
A katonai kísérleti integrált érzékelők minősítő vizsgálatának eredménye megfelelő volt.

A kénmustár alkalmazott koncentrációinak adatait a 13. táblázatban találhatjuk.

13. táblázat: Az alkalmazott kénmustár koncentrációk

Fsz	Kénmustár koncentráció (ppm)
1	90,12
2	344,4
3	1033,2

A 33. ábrán a kénmustárral szennyezett légtérben mért EIS spektrumot láthatjuk.



33. ábra A kísérleti katonai vegyi érzékelő tiszta és kénmustárral (1033,2 ppm) szennyezett levegőben

V.4. AZ EREDMÉNYEK ÉRTÉKELÉSE

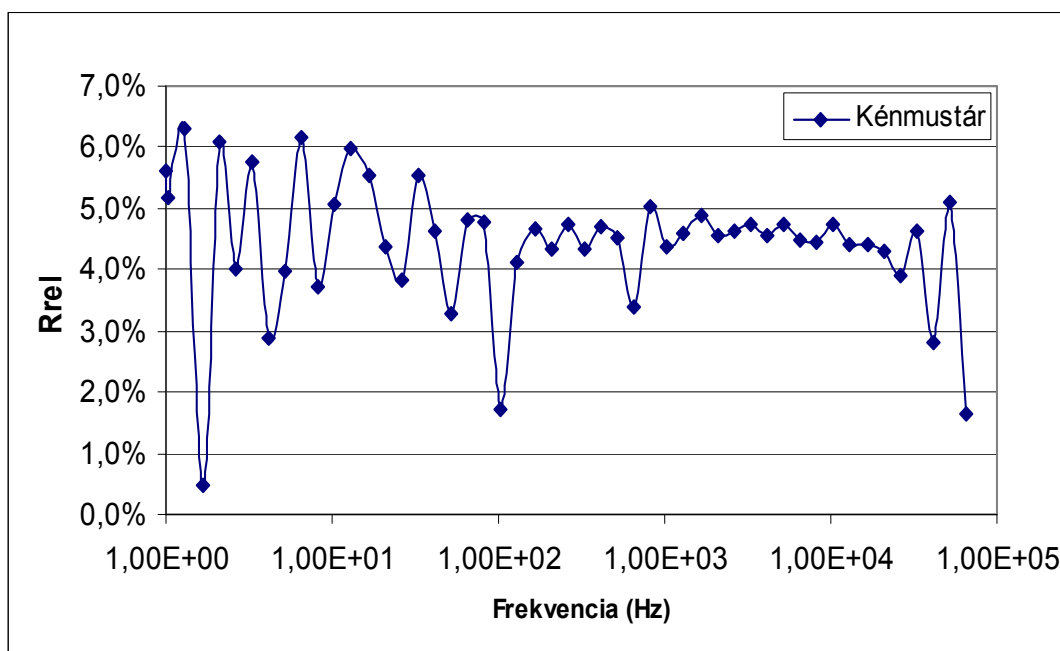
Az érzékelő tiszta levegőn felvett EIS spektrumának Bode ábrázolása (33. ábra) közel egyezést mutat a szennyező anyag spektrumával.

A katonai kísérleti integrált érzékelők minősítő vizsgálatának megfelelő eredménye alapján kizárhatjuk a hibás érzékelők használatát.

Ezért célszerű a IV. fejezetben alkalmazott módon, kihasználva EIS adta lehetőséget, az R_{rel} -t a teljes mért frekvencia tartományban vizsgálni.

Az érzékelőt ebben az esetben is párhuzamos RC körrel modelleztem, ezért az ellenállást egy adott frekvencián az impedancia értékek valós és képzetes részéből a (14), a R_{rel} pedig a (15) összefüggés alapján számolható.

A relatív ellenállás-változást a frekvencia függvényében a kénmustár szennyezés esetében a 34. ábrán mutatom be.



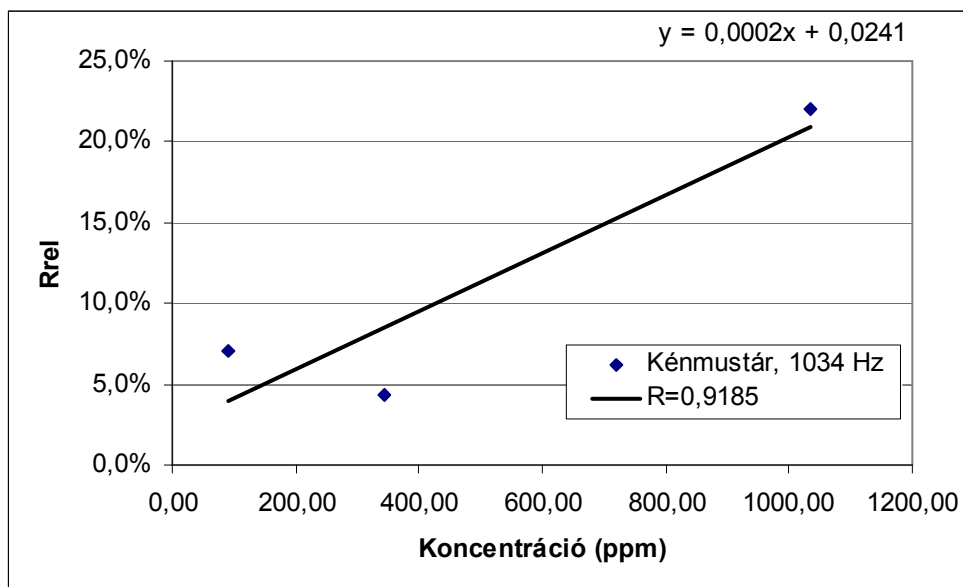
34. ábra A relatív ellenállás változása
frekvencia függése kénmustár esetén

Vizsgálva a relatív ellenállás-változásának frekvencia függését kénmustár szennyezés esetén (34. ábra) azt tapasztaljuk, hogy 1 és 825 Hz közötti és 25 kHz feletti frekvencia tartományokban a függvényt nagy szórás jellemzi. Ezek a frekvencia tartományok alkalmatlanok a relatív ellenállás-változás kénmustár koncentráció függésének vizsgálatára.

A II. és a III. fejezet EIS vizsgálatainak eredményeit is figyelembe véve a relatív ellenállás-változásának frekvencia függése alapján az 1 kHz-nél vettem fel a relatív ellenállás-változás koncentráció függését.

A kénmustár szennyezés esetén a relatív ellenállás-változás koncentráció függését a 35. ábrán ábrázoltam.

A diagram adatait lineáris regresszió módszerével közelítettem.



35. ábra A relatív ellenállás változásának koncentráció függése

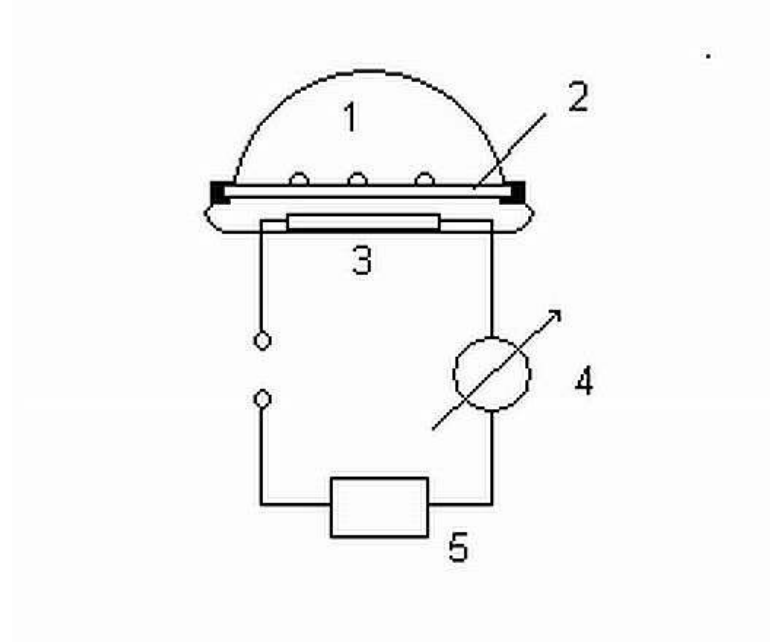
A katonai bőrvédő-eszközök átütés vizsgálatának hazai gyakorlatából és követelményéből kiindulva meghatározhatjuk az átütési koncentrációt, amely nem más, mint a detektálási oldalon kialakított térfogatban 24 óra alatt megjelenő S_m tömege.

Ha figyelembe vesszük, hogy a vizsgálati minta felülete 5 cm^2 és egy legfeljebb 1 cm magas ilyen alapterületű hengerben helyezük el a vizsgálatunk során használt érzékelőt, akkor a GC vizsgálatoknál előírt követelményt alapul véve az átütési koncentráció $4 \mu\text{g}/\text{cm}^3/24 \text{ óra}$.

A vegyi érzékelő relatív ellenállás-változás koncentráció karakterisztikáját kénmustár esetén (35. ábra) vizsgálva megállapíthatjuk, hogy az átütési koncentrációnak megfelelő 656 ppm-es koncentráció a lineáris regresszióval illesztett egyenes közel közepén található.

Ez az érték mérés technikailag viszonylag egyszerűen mérhető.

A vizsgálat kivitelezéséhez javasolt rendszer elrendezési vázlatát a 36. ábrán mutatom be.



36. ábra Javasolt mérési elrendezés az átütés vizsgálatra

1: Tesztanyag-cseppek, 2: Vizsgálati minta 3: Érzékelő 4: Indikátor műszer
5: Adatfeldolgozó egység

V.5. KÖVETKEZTETÉSEK

Kísérleti katonai integrált érzékelő a tesztanyaggal kölcsönhatásba lép.

Az EIS módszer alkalmas a kölcsönhatás vizsgálatára, és alkalmazásával a kénmustár koncentráció ellenőrzésére.

Az érzékelő karakterisztikája kénmustárra, 1 kHz-en mérve lineáris 90,12-1033,2 ppm koncentrációtartományban.

A relatív ellenállás-változás koncentráció karakterisztika kénmustárra alkalmas a 656 ppm-es átütési koncentráció meghatározására.

A gyakorlatban hazánkban a katonai bőrvédő-eszközök anyagainak vizsgálatára alkalmazott korszerű módszereket figyelembe véve, célszerű a módszerekre épülő új eljárás alkalmazása.

Az eljárás magába foglalja:

A vizsgálandó anyag típusától függő minta előkészítést;

A tesztanyaggal való szennyezés végrehajtását;

A hexántiollal stabilizált aranyszol érzékelő-anyagú katonai kísérleti integrált érzékelő alkalmazását a 36. ábrán bemutatott elvi elrendezésben;

A 656 ppm-es átütési koncentráció meghatározását a kénmustár a 35. ábrán bemutatott relatív ellenállás-változás koncentráció karakterisztika alapján.

A vizsgálati módszer felhasználható a katonai védőeszközök anyagai fejlesztési eredményeinek és védőképességének ellenőrzésére.

ÖSSZEGZETT KÖVETKEZTETÉSEK

Tudományos kutató munkámat irodalomkutatással, azon belül a szakirodalom azon részének tanulmányozásával alapoztam meg, amely felöleli a nanotechnológia legújabb eredményeit és annak katonai vonatkozásait, a különböző szenzorok alkalmazásának lehetőségeit, különös figyelmet fordítva a radiológiai és a vegyi érzékelőkkel, előállításukkal, és vizsgálatukkal kapcsolatos publikációkra.

Az elvégzett irodalom és szabadalom kutatás alapján megállapítottam, hogy célszerű az érzékelő-anyagot nanotechnológiai módszerrel előállítani, és tekintettel a két terület nagyságára bonyolultságára, a kísérleti munkát a vegyi érzékelők területén végezni.

A hexántiollal stabilizált nanoarany szol nanoszerkezetű érzékelő-anyag tulajdonságai illetve az érzékelés közben az interdigitális elektródák elektromos jellemzői változásainak megfigyelésére - a korábbiakban más által már alkalmazottnál jobb lehetőséget kínáló módszerként - a vizsgált anyagokhoz alkalmazható frekvencia tartományok behatárolásában használható EIS eljárást alkalmaztam.

Munkám során a laboratóriumi vegyszerek és eszközök mellett nemcsak dinamikus mérgező harcanyag koncentráció beállító berendezést, de számos más nagyérzékenységű kémiai analitikai berendezést és módszert alkalmaztam.

A metanol, az etanol és az i-propanol vizsgálatán keresztül bemutattam, hogy az EIS módszer alkalmazható az interdigitális elektródákra felvitt hexántiollal stabilizált aranyszol nanoszerkezetű érzékelő-anyag vizsgálatára.

A TEM és az EIS lehetőségeit kihasználva, a két módszerre épülő minősítő eljárást dolgoztam ki a katonai vegyi érzékelő készítés kritikus lépéseinek ellenőrzéséhez és kézben tartásához.

Az így kidolgozott eljárást különböző foszforsavészterekre és hólyaghúzó mérgező harcanyagokra alkalmaztam.

Meghatároztam a hexántiollal stabilizált nanoarany szol nanoszerkezetű érzékelő-anyagú kísérleti katonai automatizálható integrált vegyi érzékelő karakterisztikáját ezekre az anyagokra.

Az hexántiollal stabilizált aranyszol érzékelő anyagú katonai integrált érzékelőnek a katonai védőeszközök anyagának vizsgálata során alkalmazott tesztanyagra vonatkozó karakterisztikájának alkalmazásával új vizsgálati módszert dolgoztam ki.

ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

1. Az interdigitális elektródákra felvitt hexántiollal stabilizált nanoarany szol nanoszerkezetű érzékelő-anyagot speciálisan vizsgáltam az elektrokémiai impedancia spektroszkópia módszerével.
2. Transzmissziós elektronmikroszkópos és elektrokémiai impedancia spektroszkópos módszereken alapuló minősítő eljárást dolgoztam ki hexántiollal stabilizált nanoarany szol érzékelő-anyagú katonai automatizálható integrált vegyi érzékelők előállításának ellenőrzésére.
3. Foszforsavészterekkel szennyezett légtérben elsőként vizsgáltam hexántiollal stabilizált nanoarany szol érzékelő-anyagú katonai kísérleti integrált vegyi érzékelőt elektrokémiai impedancia spektroszkópos módszerrel.
4. Hexántiollal stabilizált nanoarany szol érzékelő-anyagú katonai integrált érzékelő alkalmazásával új vizsgálati módszert dolgoztam ki a katonai védőeszközök anyagainak vizsgálatára.

AZ ÉRTEKEZÉSBEN BEMUTATOTT EREDMÉNYEK FELHASZNÁLÁSÁRA VONATKOZÓ AJÁNLÁSOK

Az elektrokémiai impedancia spektroszkópia módszerének alkalmazása az interdigitális elektródákra felvitt hexántiollal stabilizált nanoarany szol nanoszerkezetű érzékelő anyag vizsgálatára felhasználható az új nanoszerkezetű anyagok kutatásában és fejlesztésében.

A minősítő eljárás katonai integrált vegyi érzékelők előállításának minősítésére felhasználható lesz az integrált érzékelők előállításának ellenőrzésére.

A katonai kísérleti integrált vegyi érzékelők foszforsavészterekkel szennyezett légtérben való vizsgálatának tapasztalatai felhasználhatóak egy integrált vegyi érzékelő működésén alapuló kimutató eszköz kifejlesztéséhez.

A katonai bőrvédő-eszközök anyagának vizsgálatára katonai kísérleti integrált vegyi érzékelőt alkalmazó vizsgálati eljárás felhasználható a katonai védőeszközök anyagi fejlesztési eredményeinek és védőképességének meghatározására.

Az értekezésem anyagát felhasználásra ajánlom:

A Honvédelmi Minisztérium és a Magyar Honvédség azon szakemberei számára, akik a vegyi és radiológiai érzékelők haditechnikai kutatás-fejlesztéssel foglalkoznak.

A Zrínyi Miklós Nemzetvédelmi Egyetem számára oktatási háttéranyagként.

Azon szakemberek számára, akik a vegyivédelmi védőeszközök anyagainak haditechnikai kutatás-fejlesztésével foglalkoznak.

AZ ÉRTEKEZÉS TÉMÁJÁVAL KAPCSOLATOS SAJÁT PUBLIKÁCIÓK

Lektorált folyóiratban megjelent cikkek

- [1] Molnár Á., Halász L.: Arany szol bevonatú vegyi érzékelők vizsgálata diizopropil-fluorofoszfónáttal szennyezett légtérben
HADMÉRNÖK, 4, 4 (2009) (59-69)
- [2] Molnár Á., Halász L.: Aranyszol bevonatú vegyi érzékelők alkalmazhatósága a katonai egyéni védőeszközök védőképességének vizsgálatára
HADMÉRNÖK, 4, 4 (2009) (70-82)

Idegen nyelvű kiadványban megjelent cikkek

- [3] Vincze Á., Halász L., Solymosi J., Ágai B., Kása I., Molnár Á., Sáfrány Á.:
Development of an extractive-scintillating chromatographic resin for the
detection of radioactive isotopes
Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 273, 3 (2007) (615-619)
- [4] Molnár Á., Halász L.: Qualitative Procedure Applicable in Course of
Preparation of Military Chemical Sensors Coated with Gold Sol, AARMS
közlésre elfogadva, 2009
- [5] Kása I, Solymosi J, Molnár Á.: Preparation and investigation of
thermoluminescence properties of CaSO₄:Dy,Cu Radiation Protection
Dosymetry 65, 1-4 (1996) (313-316)

Konferencia kiadványban megjelent előadás

- [6] Vincze Á, Ágai B, Halász L, Kása I, Solymosi J, Molnár Á: Extrakciós-szcintillációs szenzor radioizotópok kimutatására, Vegyészkonferencia 2004, Magyar Kémikusok Egyesülete, Balatonföldvár 2004

Magyar szabadalom, találmány

- [7] Dékány I, Nagy L, Németh J, Patzkó Á, Molnár Á: Monokationos agyagásvány-félvezető fém-oxid és/vagy -hidroxid nanokompozitok, eljárás ezek előállítására, és ezek alkalmazása környezetre káros szerves anyagok fotooxidációs lebontására 225 845, Budapest, 2008

Értékelt pályázati tanulmány

- [8] Molnár Á.: A nanotechnológia új lehetőségei az ABV védelmi kutatás-fejlesztésben (Tanulmány HM FLÜ TI/386-5/2009 Budapest 2009)
- [9] Gyulai G., Molnár Á.: Kémiai redukcióval előállított nanoporok eljárásainak és katonai alkalmazási lehetőségeinek irodalmazása, a katonai igények felmérése, elemzése
NKFP-07-A2-METANANO-0-0710120730 Budapest, 2008. július

FELHASZNÁLT IRODALOM

- [1] Makkay, I., Várhegyi, I.: Az információs hadviselés alapjai Egyetemi jegyzet ZMNE, 2001
- [2] Menon, B.: Disarmament a basic guide. United Nations, New York, 2001
- [3] Treaty on the Non-Proliferation of Nuclear Weapons
Am. J. Int'l L. 63 904 (1969)
- [4] Convention on the Prohibition of the Development, Production and Stockpiling of Bacteriological (Biological) and Toxin Weapons and on their Destruction
<http://www.opbw.org/convention/documents/btwctext.pdf> , 2009. december 9.
- [5] Convention on the Prohibition of the Development, Production, Stockpiling and Use of Chemical Weapons and on their Destruction (Chemical Weapons Convention)
<http://www.opcw.org/chemical-weapons-convention/>, 2009. december 9.
- [6] Kosal, M.: Nanotechnology for Chemical and Biological Defense.
Springer Dordrecht, Heidelberg, London, New York, 2009
ISBN 978-1-4419-0061-6
- [7] Altmann, J.: Military Nanotechnology. Rountlege London, New York 2006
ISBN 0-415-37102-3
- [8] Vaney, B.; Fredli, C.; Geering, J. J.; Lerch P.; J. Radioanal. Nucl. Chem. 134 (1), 87 (1992)
- [9] Tait, P.; Wiechen, A.: J. Radioanal. Nucl. Chem. 159 (2), 239 (1992)
- [10] Kopunec R.; Thang Ngo Manh: J. Radioanal. Nucl. Chem. 163 (1), 131 (1992)
- [11] Vincze Á.; Horvai G.; Leermakers, F.A.M.; Schentjans, J.M.H.M.:
Mathematical Modelling of the Interface of Two Immiscible Electrolyte Solutions
Sensors and Actuators, B, 18-19, 42-46 (1994)

- [12] Vincze Á.; Horvai G.; Leermakers, F.A.M. Computer modelling of the membrane-solution interface of liquid membrane ion-selective electrodes
Electroanalysis, 7 (1) (1995)
- [13] Vincze Á.; Horvai G.; Leermakers, F.A.M.: The Effect of Amphiphilic Salts on the Interface of Two Immiscible Liquids
Special Issue of Electrochimica Acta 40, (1995)
- [14] Kimura, T.; Separation of Strontium-89 and -90 from Calcium in Milk With a Macrocyclic Ether
Anal. Chem. 51, 1113-1116 (1979)
- [15] Blasius, E.; Klein, W.; Schon U.: Separation of Strontium from Nuclear Waste Solutions by Solvent Extraction with Crown Ethers
J. Radioanal. Nucl. Chem 89, 389-399 (1985)
- [16] Mikulaj, V.; Hlatky J., Vasekova L.: An Emulsion Membrane Extraction of Strontium and its Separation From Calcium Utilizing Crowns and Picric Acid
J. Radioanal. Nucl. Chem., 101, 51-57 (1986)
- [17] Vaney, B.; Rapid Trace Determination of Radiostrontium in Milk and Drinking Water
J. Radioanal Nucl. Chem., 134, 87-95 (1989)
- [18] Wai, C.M.; Du, H.S.: Separation of Yttrium-90 and Strontium-90 on Papers Impregnated with Ionizable Crown Ethers, Anal. Chem.; 62 2412-2414 (1990)
- [19] Egorov, G. B.; Fiskun, S. K.; O'Hara, M. J.; Grate, J. W.: Radionuclide sensors based on chemically selective scintillating microspheres: Renewable column sensors for Analysis of Tc-99 in water
Anal. Chem. 71(23) 5420-5429 (1999)
- [20] Devol, T. A.; Roane, J. E.; Williamson, J. M.; Duffey, J. M.; Harvey, J. T.: Development of scintillating extraction media separation and measurement of charged-particle emitting radionuclides in aqueous solution.
Radioact. Radiochem., 11(1), 34-46 (2000)
- [21] Duffey J.M., Williamson J.M., Brown D. D., Roane J.E., Devol T.A., Harvey J.T.: „Extraction-scintillation medium and method of use”,
USA Patent, Patent number US6303936, 2001.10.16.

- [22] Devol, T, A.; Duffey, J. M.; Paulenova, A.: Combined extraction chromatography and scintillation detection for off-line and on-line monitoring of strontium in aqueous solutions *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 249(2), 295-301 (2001)
- [23] Hughes, L., D; Devol T, A.: Evaluation of flow cell detector configurations combining simultaneous preconcentration and scintillation detection for monitoring of pertechnetate in aqueous media. *Analytical chemistry* 78(7), 2254-2261 (2006)
- [24] Grate J, W Egorov O, B; O'Hara M, J; Devol T, A: Radionuclide sensors for environmental monitoring: from flow injection solid-phase absorptiometry to equilibration-based preconcentrating minicolumn sensors with radiometric detection. *Chemical reviews*; 108 (2), 543-562 (2008)
- [25] . Kalantar-zadeh, K., Fry B.: *Nanotechnology-Enabled Sensors*. Springer Science+Business Media, LLC, New York, 2008.
- [26] Inczedy, J, Lengyel, T, Allan M, U (Eds): *Compendium of Analytical Nomenclature—Definitive Rules IUPAC*. 1997, 3rd ed. http://old.iupac.org/publications/analytical_compendium/ 2007. november
- [27] Szakonyi, L, Kapitányiné, H, G: *Irányítástechnika II. Pécsi Tudományegyetem távoktatási jegyzet* <http://e-oktat.pmmf.hu/irtech2> 2009. december 9.
- [28] Jorner J., Rao, C.N.R.: Nanostructured advanced materials. Perspectives and directions. *Pure Appl. Chem.*, 74, (9), 1491-1506 (2002)
- [29] Mójzes I, Molnár L. M. : *Nanotechnológia*, Műegyetemi Kiadó Budapest 2007
- [30] Khanna, V.K.: *Nanoparticle-based Sensors*. *Defence Science Journal*, 58, (5) 608-616 (2008)
- [31] French, R.W., Milsom, E.V., Moskalenko, A.V., Gordeev, S.N., Marken F.: Assembly, conductivity, and chemical reactivity of sub-monolayer gold nanoparticle junction arrays. *Sensors and Actuators B* 129 (2008) 947–952.

- [32] Rivera -Gandi J., Cabrera C.R.: 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.
- [33] Perez-Luna, V.H., Aslan, K., Betala, P.: Colloidal Gold, in: H.S. Nalwa (Ed.), *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, American Scientific Publishers, 2, (2004) 27–49.
- [34] Tan Y., Li Y, Zhu D.: Noble Metal Nanoparticles, in: H.S. Nalwa (Ed.), *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, American Scientific Publishers, 8, (2004) 9–40.
- [35] Daniel M.-C., Astruc D.: Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology, *Chem. Rev.* 104 (2004) 293–346.
- [36] Csanády A: A nanoszerkezetű anyagok vizsgálati módszerei in Csanády, A, Kálmán E., Konczos G. (ed): *Bevezetés a nanoszerkezetű anyagok világába*. ELTE EÖTVÖS KIADÓ, Budapest, 2009.
- [37] Patra, M.K, Manzoor, K, Manoth, M, Negi, S.C, Vadera, S.R.and Kumar N.: *Nanotechnology Applications for Chemical and Biological Sensors*. *Defence Science Journal*, 58, 5, (2008) 636-649.
- [38] Csanády, A, Kálmán E., Konczos G. (ed): *Bevezetés a nanoszerkezetű anyagok világába*. ELTE EÖTVÖS KIADÓ, Budapest, 2009.
- [39] Wang L., Kariuki N.N., Schadt M., Mott D., Luo J., Zhong C., Shi X., Zhang C., Hao W., Lu S, Kim N., Wang J.: Sensing Arrays Constructed from Nanoparticle Thin Films and Interdigitated Microelectrodes. *Sensors*, 6 (2006) 667-679.
- [40] Pang P., Guo J., Wu S., Cai Q.: Humidity effect on the dithiol-linked gold nanoparticles interfaced chemiresistor sensor for VOCs analysis. *Sensors and Actuators B* 114 (2006) 799–803.

- [41] Rairigh D., Mason A., Rowe M. P., Zellers E. T.: Baseline Resistance Cancellation Circuit for High Resolution Thiolate-Monolayer-Protected Gold Nanoparticle Vapor Sensor Arrays. *Circuits and Systems*, (2008) 2002-2005.
- [42] Tolnai, Gy: Szol-gél eljárás in Csanády, A, Kálmán E., Konczos G. (ed): Bevezetés a nanoszerkezetű anyagok világába. ELTE EÖTVÖS KIADÓ, Budapest, 2009.
- [43] Snow, A.W, Wohltjen H.: Colloidal Metal-Insulator-Metal Ensemble Chemiresistor Sensor
Anal. Chem. 70 (1998) 2856-2859
- [44] Smardzewski, R.R, Jarvis, N.L, Snow, A.W, Wohltjen H.: "Metal-Insulator-Metal Ensemble (MIME) Chemical Detectors", *Nanotech2004 Nanotechnology Conference & Trade Show, Proceedings 3* (163-164) Boston, 7-11 March 2004.
- [45] Molnár N.: Arany nanorészecskékből felépített szenzorok alkalmazása oldószerzőzők detektálására, Diplomamunka, Szegedi Tudományegyetem, 2004.
- [46] Dékány I.: Nanoszerkezetű anyagok. Önszerveződő filmek, reaktív felületek és szenzorok, *Természet világa, Kémia különszám*, 2005. június.
- [47] Molnár V. N., Patakfalvi, R., 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.
- [48] Ancona M.G., Snow A.W., Foos E.E., Kruppa W., Bass R.: Scaling Properties of Gold Nanocluster Chemiresistor Sensors.
IEEE Sensors Journal, 6, 6, (2006).
- [49] Hussain, I, Wang, Z, Cooper, A, I. Brust M.: Formation of Spherical Nanostructures by the Controlled Aggregation of Gold Colloids.
Langmuir, 22, 2938-2941 (2006)
- [50] Turkevich, J.: Colloidal Gold Part I.
Gold Bull, 18, 3, 86-91 (1985)

- [51] Turkevich, J.: Colloidal Gold Part II.
Gold Bull, 18, 4, 125-131 (1985)
- [52] Ahn H., Chandekar A., Kang B., Sung C., Whitten J.E.: Comparison of Solubility and Vapor Sensing Properties of Methyl- and Thiophene-Terminated Alkanethiol-Protected Gold Nanoparticle Films.
Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry, 42 (2005) 1477–1487.
- [53] Turkevich J., Stevenson P. C, Hillier J.,: A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold
Disc. Faraday Soc. 11 (1951) 55-75.
- [54] Frens, G.: Controlled Nucleation for the Regulation of the Particle Size in Monodisperse Gold Suspensions.
Nature: Phys. Sci., 241, 20-22 (1973)
- [55] Brust M., Walker M., Bethell D., Schiffrin D.J., Whyman R.J.: Synthesis of Thiol-Derivatized Gold Nanoparticles in a two-phase Liquid-Liquid system,
J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1994) 801-802.
- [56] Xu, J, Han, X, Liu, H, Hu Y.: Synthesis of Monodisperse Gold Nanoparticles Stabilized by Gemini Surfactant in Reverse Micelles.
Journal of Dispersion Science and Technology, 26:473–476, (2005)
- [57] Macdonald D.D.: Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy.
Electrochimica Acta 51 (2006) 1376–1388.
- [58] Bonora P. L., Deflorian F., Fedrizzi L.: Electrochemical impedance spectroscopy as a tool for investigating underpaint corrosion.
Electrochimica Acta.. 41, 1/8. 1073-1082, (1996).
- [59] McIntyre J.M., Pham H.Q.: Electrochemical impedance spectroscopy; a tool for organic coatings optimizations
Progress in Organic Coatings 27 (1996) 201-207.
- [60] Felhősi I., Kálmán E., Póczik P.: Corrosion Protection by Self-Assembly.
Russ. J. Electrochem., 38 (2002) 230-237

- [61] Macdonald, J.R.: Impedance Spectroscopy
Annals of Biomedical Engineering, 20 (1992) 289-305
- [62] Orazem, M. E, Tribollet, B: An integrated approach to electrochemical impedance spectroscopy
Electrochimica Acta 53 (2008) 7360–7366
- [63] Physical Constants of Organic Compounds in David R. Lide, ed.,:
CRC Handbook of Chemistry and Physics, (87th Edition)
<http://www.hbcpnetbase.com> 2007
- [64] Csanády, A, Lábár J,: A transzmissziós elektronmikroszkópia és lehetőségei a nanoszerkezetű anyagok kutatásában in Csanády A., Kálmán E., Konczos G. (ed): Bevezetés a nanoszerkezetű anyagok világába.
ELTE EÖTVÖS KIADÓ, Budapest, 2009.
- [65] Halász, L.; Grósz, Z.: ABV védelem; egyetemi jegyzet,
ZMNE, Budapest, 2001
- [66] Erdős J., Pintér I., Solymosi J.: Magyar ABV védelmi technikai almanach.
egyetemi jegyzet ZMNE, Budapest, 2003
- [67] Gross, J, H.: Mass Spectrometry. A Textbook
Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 2004
- [68] Gohlke, R, S.; McLafferty, F, W.: Early Gas Chromatography/Mass Spectrometry
J. Am. Chem. Soc. Mass Spectrom., 4 (1993) 367-371
- [69] Waring R. H, Steventon G. B, Mitchell S. C.: Molecules of Death, 2 Ed
Imperial Collage Press, London, 2007

FÜGGELÉK

Az értekezésben használt rövidítések

2D	Kétdimenziós
3D	Háromdimenziós
ABV	Vegyivédelmi (Atom, Biológiai és Vegyi)
AES	Auger-elektronspektroszkópia
AFM	Atomi erő mikroszkópia
AP	Atomszonda
APFIM	Atomszondás térionmikroszkópia
Au	Arany
C	Kapacitás
C ₂ H ₆ O	Etanol
C ₃ H ₈ O	I-propanol
C ₇ H ₈	Toluol
CaF ₂	Kalcium-fluorid
CH ₄ O	Metanol
CMPO	Alkil (fenil)-N-N-dialkylkarbamoil-metil-foszforsav
d Z	Magnitúdó-különbség
DFP	Di-izo-propilfluorfoszfát
DLS	Dinamikus fényszórás (Dynamic Light Scattering)
DNS	Dezoxiribonukleinsav
dR	Ellenállás-különbség
DtBuCH ₁₈ C ₆	4,4'(5')[(t-butyl)cyclohexano]-18-korona-6
EBIC	Elektronsugár indukált vezetőképességi vizsgálat
EDS	Energiadiszperzív röntgenspektroszkópia
EELS	Elektronenergia-vesztési spektroszkópia
EIS	Elektrokémiai impedancia spektroszkópiai

ESCA	Fotoelektronspetrozkópia
ESMA	Elektronsugaras mikoanalízis
EXAFS	Röntgenabszorpciós spektroszkópia
f	Frekvencia
FEM	Tér-elektron mikroszkópia
FIM	Térionmikroszkópia
GC	Gázkromatográf
h	Plank-állandó
H ₂ AuCl ₄ *3H ₂ O	Hidrogén(tetrakloro-aurát(III))-trihidrát
HDEP	Bisz(2-etilhexil)foszfonsav
HRTEM	Nagyfeloldású transzmissziós elektronmikroszkópia
I	Áramerősség
Im(Z)	Az impedancia képzetes része
IMMA	Ionsugaras mikroanalízis
IO	Információs műveletek
I ₀	Áramerősség amplitúdó
IUPAC	Elméleti és Alkalmazott Kémia Nemzetközi Uniója
L	Induktivitás
LC _{t50}	Közepes halálos koncentráció
LD ₅₀	Közepes halálos dózis
MS	Mössbauer-spektroszkópia
MS	Tömegspektrométer
MTA KK	Magyar tudományos akadémia kémiai kutatóközpont
NaBH ₄	Nátrium-borohidrid
NATO	Észak-atlanti Szerződés Szervezete
OM	Fénymikroszkópia
p	Az elektron momentuma
PIXE	Részecske indukált röntgenemisszió
R	Ellenállás
R _a	Ellenállás az analizált anyaggal szennyezett légtérben
RBS	Rutherford-visszaszórás

Re(Z)	Impedancia reális része
Rrel	Relatív ellenállás változás
RS	Raman-spektroszkópia
R-SH	Alkiltiollal
SEM	Pásztázó elektronmikroszkópia
SIMS	Szekunder ion tömegspektrometria
SNMS	Szekunder semlegesrészecske tömegspektrometria
Sr	Stroncium
STEM	Pásztázó transzmissziós elektronmikroszkópia
STM	Pásztázó alagútmikroszkópia
t	Idő
TAP	Tomografikus atomszonda
Tc	Technézium
TEM	Transzmissziós elektronmikroszkópia
TOFAP	Repülési idő (time of flight) tömegspektrométer atomszonda
U	Feszültség
U _o	Feszültség amplitúdó
WDX	Hullámhossz-diszperzív röntgenspektroszkópia
XRD	Röntgendiffraktometria
XRF	Röntgenfluoreszcens analízis
Y	Ittrium
Z	Impedancia
Z _o , Z	Magnitúdó
λ	Hullámhossz
φ	Fáziseltolás
ω	Körfrekvencia

Köszönetnyilvánítás:

Köszönöm témavezetőmnek, Prof. Dr. Halász László DSc professzor úrnak, hogy kezdettől fogva türelmesen inspirálta, támogatta és kritikusan segítette munkámat, és az eredmények interpretálásában és publikálásában meghatározó szerepet vállalt.

Köszönöm családomnak, hogy munkám végzésében támogattak, és a termékeny munkához elengedhetetlen légkört biztosították számomra.

Köszönöm a Katonai Műszaki Doktori Iskola minden munkatársának, hogy feladataim megoldásában folyamatosan, készségesen segítséget nyújtottak.

Köszönöm Prof. Dr. Kálmán Erika DSc. az MTA Kémiai Kutatóközpont néhai intézetvezetőjének és munkatársainak, Dr. Felhősi Ilonának, Dr. Tolnai Gyulának, Dr. Németh Péternek, Trif Lászlónak és Molnár-Vörös Nikolettának, műszereik használatát, és az eredmények értékelésében adott tanácsaikat.

Köszönöm az NKTH-nak az NKFP-07-A2-METANANO-0-0710120730 projekt támogatását, amivel hozzájárult munkám eredményességéhez.

Köszönöm, a HM Technológiai Hivatal főigazgatójának Dr. Ráth Tamás úrnak, aki ma a HM FLŰ technológiai igazgatójának munkám feltételeinek biztosítását.

Köszönöm Dr. Gyulai Gábor mk. ezredes úrnak és az általa vezetett Elektronikai és Vegyi Fejlesztési osztály minden munkatársának, hogy munkámat megértően támogatták.