

Szegedi Tudományegyetem  
Természettudományi és Informatikai Kar



# **Az egyrészecskés ICP-MS analitikai módszer jelképzése és paramétereinek optimalálása**

*Doktori (Ph.D) értekezés*

**Kálomista Ildikó**

Témavezető:

Prof. Dr. Galbács Gábor

**Szeged**

**2018**



# Tartalom

<b>1. Bevezetés .....</b>	<b>1</b>
<b>2. Célkitűzés.....</b>	<b>2</b>
<b>3. Nanorészecskék és nanodiszperziók.....</b>	<b>4</b>
3.1. Fogalmak és definíciók .....	4
3.2. Nanorészecskék szintézise .....	7
3.3. Nanodiszperziók.....	13
3.4. A nanorészecskék karakterizálására szolgáló módszerek .....	15
<b>4. Az egyrészecskés ICP-MS (spICP-MS) technika .....</b>	<b>20</b>
4.1. A technika működésének alapelvei.....	20
4.2. Méretkimutatási határok és a kalibráció .....	26
4.3. Jelfeldolgozás és adatkiértékelés.....	29
<b>5. Kísérleti eredmények és értékelésük .....</b>	<b>32</b>
5.1. A kísérleti eszközök és felhasznált anyagok .....	32
5.2. A kísérleti paraméterek hatásának tanulmányozása.....	33
5.2.1. A nanodiszperziók stabilitásának biztosítása .....	33
5.2.2. Oldatok és diszperziók porlasztása pneumatikus porlasztóval.....	36
5.2.3. A részecskekoncentráció és az integrációs idő hatása.....	40
5.2.4. A mintázási mélység és a plazmateljesítmény hatása .....	44
5.2.5. A gázáramlási sebességek hatása .....	51
5.2.6. A spektrális zavaró hatások vizsgálata .....	58
5.3. Kalibráció és kimutatási határok .....	71
5.4. Nanorészecskék alakjának és szerkezetének vizsgálata.....	73
5.4.1. A nagy időfelbontású spICP-MS jelprofilok kiértékelése.....	73
5.4.2. Arany nanorudak alakjának és méretének vizsgálata .....	75
5.4.3. Összetett részecskék szerkezete .....	82
5.5. Általános mintaelőkészítési és mérési protokoll .....	87
<b>6. Összefoglalás.....</b>	<b>90</b>
<b>7. Summary.....</b>	<b>93</b>
<b>8. Hivatkozások .....</b>	<b>96</b>
<b>9. Közlemények listája .....</b>	<b>104</b>
<b>10. Köszönetnyilvánítás .....</b>	<b>108</b>



## 1. Bevezetés

Az utóbbi 20 évben rohamos fejlődésnek indult a nanotechnológia, amely nanométer mérettartományú objektumok előállításával, funkcionális módosításával, tanulmányozásával és alkalmazásával foglalkozik. Legfontosabb feladata olyan eszközök tervezése, készítése és vizsgálata, amelyek nanométerű struktúrákból, szerkezetekből épülnek fel. Ilyen módon a nanorészecskék a rájuk jellemző változatos fizikai és kémiai tulajdonságoknak köszönhetően számos területen alkalmazhatók. A legnagyobb szerepet talán a számítástechnikában és a humán gyógyászatban töltönek be, de a katalitikus folyamatokban és az energiaiparban is sok érdekes lehetőséget tartogatnak [1, 2]

Az alkalmazások gyakran igényelnek egyre kisebb méretű, változatos alakú, illetve felületmódosított nanorészecskéket. A mai szintézis technológia lehetővé teszi, hogy a részecskék mérete, alakja, szerkezete és összetétele jól szabályozható legyen, ami a karakterizálási módszerek gyors fejlődését is igényli, nem utolsósorban azért, mert a szintézis sikerességét minden esetben kísérleti mérésekkel kell megerősíteni. Az ismert karakterizáló technikák (pl. elektronmikroszkópiás és fényszórás mérésen alapuló technikák) teljesítőképességének növelése és az alternatív módszerek kidolgozása megállás nélkül folyik a nanotechnológia fejlődésével párhuzamosan.

Egy újabban elterjedő, a nanorészecskék jellemzésére alkalmas induktív csatolású tömegspektroszkópiás módszer az úgynevezett egyrészecskés ICP-MS (single particle ICP-MS) spektroszkópia, amelyet Degueldre és munkatársai vezettek be [3]. A módszer legfőbb vonzereje sokoldalúságában, gyorsaságában, pontosságában és szelektivitásában rejlik, amely különösen folyadék vagy gáz közegben elosztatott nanorészecskék esetén mutatkozik meg. Nem csak a részecskék méreteloszlását és összetételét lehet vele meghatározni, hanem a legújabb eredmények szerint a szerkezetre utaló információk is kinyerhetők vele. 2011 óta a témában publikált cikkek száma exponenciálisan nő.

Az értekezésemben leírt tudományos eredményeim ehhez a nanorészecske karakterizáló eljáráshoz kapcsolódnak. Az ICP-MS módszerfejlesztéssel is foglalkozó plazmaspektroszkópiai kutatócsoportunkban 2012 óta folynak ide vonatkozó kutatások. Kutatásaimban Magyarországon elsőként kezdtem el foglalkozni az spICP-MS módszer jelképzésével, teljesítőképességének optimalizálásával és analitikai alkalmazási lehetőségeinek bővítésével.

## 2. Célkitűzés

Az egyrészecskés ICP-MS módszer megfelelő működtetéséhez alapvető fontosságú a megfelelő mintaelőkészítés. Erre az irodalomban nem található jól definiált protokoll, ezért célul tűztem ki ennek kialakítását. Céljaim közé tartozott, hogy UV-látható spektroszkópiás és spICP-MS mérésekkel felmérjem a részecskéket tartalmazó rendszer stabilitásának fontosságát a méréshez szükséges időtartam alatt, valamint szükségszerűen stabilizálószer alkalmazásával biztosítsam ennek megvalósulását. Továbbá vizsgálni fogom az irodalomban többször is említett ultrahangos kezelés előnyeit és veszélyeit.

A nanorészecskéket felépítő kis anyagmennyiségek detektálhatósága megköveteli a kiemelkedően nagy ionizációs- és iontranszport hatékonyságot, valamint az elérhető legnagyobb érzékenységet az egyrészecskés ICP-MS mérések során. Az oldatos ICP-MS mérésekre vonatkozóan az irodalomban már részletesen vizsgált mérési paraméterek közvetlenül hatnak a jelképzésre, de részecskék esetén ennek feltérképezése még nem történt meg. Terveim között szerepelt, hogy különböző, jól definiált méretű, gömb alakú arany és ezüst nanodiszperzió standardok segítségével jellemezzem a főbb kísérleti paraméterek (integrációs idő, a méret, a koncentráció és a mérési idő, plazmateljesítmény, mintázási mélység, porlasztó gázáram) hatását az spICP-MS mérések analitikai teljesítőképességére nézve.

Ismeretes, hogy az ICP-MS módszernél néhány elem (izotóp) mérése spektrális interferenciával terhelt, aminek oka izobár izotópok és poliatomos molekulaionok jelenléte. Ez a jelenség az oldatos ICP-MS mérések háttérjelét számottevően megnövelheti. Mértékének csökkentését vagy eliminálását szolgáló ütközési- vagy reakciócella használatára eddig nem volt példa található az irodalomban nanorészecskék vizsgálatára vonatkozóan. Erre alapozva először is célomul tűztem ki, hogy megvizsgáljam az ütközési cella hatását a részecskék individuális jeleire arany és ezüst standard nanorészecskék példáján keresztül. Ezt követően a spektrális zavarással járó jelnövekedés jelentőségének és hatásának vizsgálatát tervezem hematit, króm-oxid és cink-oxid részecskék mérésével, majd a hatás csökkentésének lehetőségét vizsgálom kinetikus energia diszkriminációval. Céljaim között szerepelt a zavarást okozó izotópok eredetének felderítése is a vizsgált fém-oxid nanorészecskék jeleinek tanulmányozásán keresztül.

Mivel a mintaelőkészítés egy jelentős részét a minták sorozatos hígítása jelenti, ezért célom volt azt is vizsgálni, hogy a jól szabályozható, ICP-MS műszerben működő

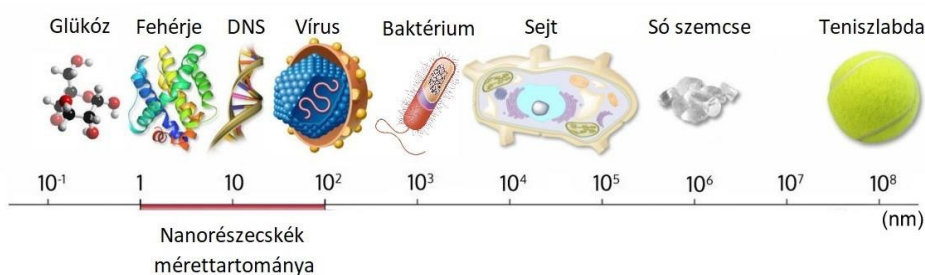
aeroszol hígító gáz (HMI gas) használhatóságát tanulmányozzam nanodiszperziók beporlasztása esetén.

Végül, de nem utolsósorban azt is célul tűztem ki, hogy megvizsgáljam a rövid integrációs idővel ( $\mu\text{s}$ ) felvett spICP-MS jelprofilok információtartalmát, abban a reményben, hogy abból a részecske összetételére és az alkotóik eloszlására (a részecske szerkezetére) és alakjára vonatkozó adatokat nyerjünk ki. Ezekhez a kísérletekhez rúd és gömb alakú, egyfémű és kétfémű, illetve különböző szerkezetű (mag-héj, homogén ötvözet) nanorészecskéket terveztem alkalmazni, transzmissziós elektronmikroszkópiás referencia méréseket követően.

### 3. Nanorészecskék és nanodiszperziók

#### 3.1. Fogalmak és definíciók

A nanorészecskék (NR) különleges tulajdonságokkal rendelkező, ultrafinom részecskék. Fogalmi meghatározásukra többféle definíció is használatos. A legszigorúbb definíció szerint akkor lehet egy részecskét nanorészecskének tekinteni, ha annak legalább egyik irányú kiterjedése 10-20 nm-nél kisebb, ugyanis ebben a mérettartományban kezdenek el valóban drámaian eltérni a részecskék fizikai és kémiai tulajdonságai a tömbi fázisétól [4]. Egy másik, a tudomány legtöbb területén alkalmazott definíció szerint nanorészecskének azokat a részecskéket nevezzük, amelyeknek legalább egyik kiterjedése 1-100 nm közé esik. Végül, a legágabb értelmezés szerint az 1-1000 nm közé tehető részecskék mind a nanorészecskék közé sorolhatók [5], de ezt a definíciót leginkább ipari viszonylatban alkalmazzák. A jelen értekezésben én a második definíció értelmében (1-100 nm) fogom a nanorészecske kifejezést használni, hozzátevé, hogy az analitikai módszerek dinamikus tartományának felmérése miatt egyes esetekben szubmikronos (pár száz nm méretű) részecskék mérésére is sor került (1. ábra).



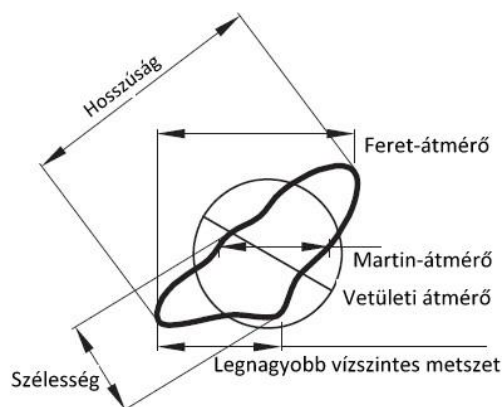
1. ábra. A nanorészecskék mérettartományának elhelyezkedése a környezetünkben található kisebb objektumok között

Mivel a nanorészecskék fizikai-kémiai-biológiai viselkedését nagymértékben befolyásolja a részecske mérete, ezért ennek meghatározása kulcsfontosságú feladat. Mivel egy NR halmazban az individuális részecskék mérete jelentős szórást mutat, ezért általában a sok részecskére lemert adatok számtani átlagát adják meg. Gömb formájú részecskékre a méret adat egyértelműen kezelhető az átmérő használatával. Szabálytalan, nem gömb alakú NR-ek esetén viszont már többféle méretmegadási módszer használatos.

Lemérhetők a részecske ortogonális irányú kiterjedései (hosszúság, szélesség, vastagság) és ha ezek az adatok nem térnek el jelentősen, akkor általában a sok részecskére lemert három adatnak a számtani átlagát veszik az egyszerűbb kezelhetőség miatt. Ezt nevezik *geometriai méretnek* [4].



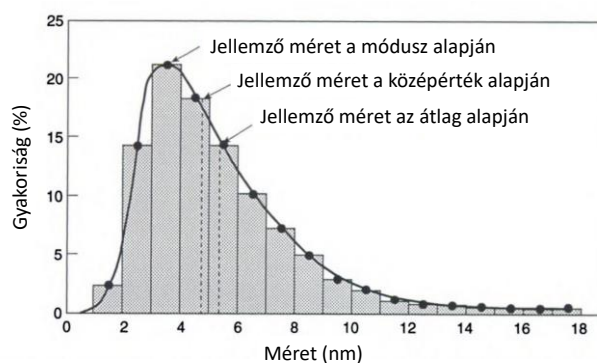
A másik gyakran használt fogalom az *egyenérték méret*. Többféle egyenérték méret definíció is használatban van, amelyek közül itt hármat említek meg. A *Feret-átmérő* [4], a részecskét határoló képzeletbeli párhuzamosok távolságának megadásával jellemzi a részecske méretét. A *Martin-átmérő* [6] a részecske azon pontján mért szélesség, amely a részecske sík vetületét két, közel egyforma területű vetületre osztja fel. Végül, a leggyakrabban alkalmazott a *vetületi átmérő*, amely annak a körnek az átmérőjét jelenti, melynek területe megegyezik a részecske vetületének területével [6].



**2. ábra.** Néhány gyakran alkalmazott részecskeméret definíció

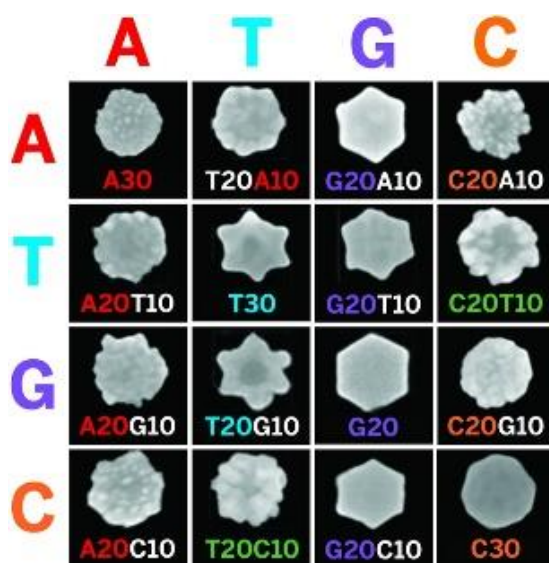
Sok esetben a jellemző részecskeméret mellett a méreteloszlás is jelentős szerepet játszik. Ezt az információt hisztogramon szokás ábrázolni, amely megmutatja, hogy a vizsgált nanorészecskék halmaza milyen méretű részecskéket, milyen arányban tartalmaz.

A méreteloszlás adatok minden esetben aszimmetrikus függvénnyel jellemezhetők, mely alapján általában háromféle módon állapítható meg a *jellemző részecskeméret*. Az adatsor móduszának, középértékének vagy számtani átlagának kiszámításával kapható méret eredmények kis mértékben különbözhetnek, ezért a jellemző méret megadásakor fontos feltüntetni a számolás módját (3. ábra.) [7].



**3. ábra.** A méreteloszlás ábrázolása és a jellemző részecskeméret eltérő meghatározásának módjai közötti különbség

A szintézis módszerek gyors fejlődésének köszönhetően mára már van arra lehetőség, hogy a nanorészecskék alakja és morfológiája jól szabályozható legyen az előállítás során. Az alak egyértelmű jellemzése egyre nehezebb feladatot jelent a megjelenő változatos formák miatt. A legalapvetőbb részecske alak típusnak a *tűszerű* (szélessége és vastagsága hasonló, hossza ennek sokszorosa), *hasáb/oszlop* (tűszerűhöz hasonló, de szélesebb és vastagabb), *pehely/lemez* (lapos részecskék, hosszúságuk és szélességük hasonló) és végül a *szabályos* (kiterjedésük mindhárom irányban hasonló: gömb, kocka, sokszög stb.) formák számítanak [8]. Amennyiben a szabályos alaktól való eltérést számszerűsíteni szeretnénk, abban az esetben az úgynevezett *alaktényező* értéket alkalmazhatjuk. Definíció szerint ez a fogalom a vizsgált részecske felületének, valamint az ezzel megegyező térfogatú gömbi részecske felületének arányát jelenti:  $\lambda = S'/S$  ahol  $S'$  a nemgömbi részecske felülete, míg  $S$  az ezzel megegyező térfogattal rendelkező gömb részecske felülete [8]. A részecskék alakjának sokszínűségére Zidong és munkatársai által publikált munkát hoznám példaképpen, amelyben a szintézis során adalékként használt DNS molekulák összetételének változtatásával hangolták arany nanorészecskék alakját (4. ábra) [9].



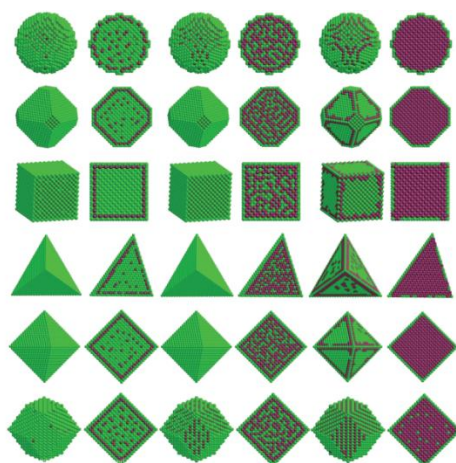
**4. ábra.** Arany nanorészecskék alakjának diverzitása a segédanyagként alkalmazott DNS molekulák irányított mutációjának hatására [9].

Napjainkban nemcsak a részecskék alakja változatos, de gyakran nem is egyetlen komponensből állnak. Az összetett részecskék (nanokompozitok) alkalmazása egyre jelentősebb. Szerkezetük változatos lehet, a homogén ötvözetűtől a mag-héj szerkezeten keresztül egészen a felületmódosított nanorészecskékig. Kémiai összetételük megadása általában tömegszázalék vagy mólarány egységekben történik [10].

A korábban tárgyalt fogalmak, illetve definíciók individuális részecskékre, illetve azok halmazaira vonatkoztak. Mivel a kémiai szintézismódszerek jellemzően folyadékban diszpergált részecskéket szolgáltatnak, illetve számos alkalmazási terület igényel nanorészecske tartalmú diszperziókat, ezért ezek jellemzésére szükséges definiálni még a számkoncentrációt és a tömegkoncentrációt is. A számkoncentráció a részecskék darabszámát, míg a tömegkoncentráció a részecskék (vagy az abban jelenlévő egyik komponens) tömegét adja meg a diszperzió egységnyi térfogatára vonatkozóan. A stabilitás fogalma szintén kulcsfontosságú szerepet játszik a diszperziók jellemzésekor. A rendszer stabilnak tekinthető, amennyiben a részecskék oldódása, aggregációja illetve ülepedése elhanyagolható mértékű. Természetesen a nagyobb méretű ( $d > 50 \text{ nm}$ ) nanorészecskék lassú ülepedése, illetve a részecskék aggregálódása idővel elkerülhetetlen.

### ***3.2. Nanorészecskék szintézise***

Az egyes alkalmazási területek fejlődése változatos alakú és összetételű részecskék előállítását igényli. Egyértelműen kimutatható, hogy a részecskék méretén felül az alak is jelentős módon képes kontrollálni a folyamatokat, amelyekben a nanorészecskék részt vesznek [11]. A szintézismódszerek sokszínűségének és folyamatos fejlődésének köszönhetően egyre pontosabban szabályozható a képződő nanorészecskék alakja. Az összetett (többkomponensű) részecskék szintén kulcsfontosságú szerepet játszanak az ipar számos területén (5. ábra). Az összetétel és ezek eloszlása is különböző tulajdonságokkal ruházza fel a részecskéket. Ide vonatkozó példákkal a biológiai képződés és a katalízis területén használt Pt-Pd NR-ek szolgáltatnak [12], de ide sorolható az üzemanyagcella katalizátoraként alkalmazott lemez alakú Pt-Pb NR-ek példája is [13].



**5. ábra.** Változatos szerkezetű, alakú és összetételű Pt-Pd nanorészecskék [12]

A zöld gömbök a Pt atomokat, míg a lilák a Pd-ot jelentik az ábrán

A nanorészecskék szintézismódszereinek száma az igényeknek megfelelően rohamosan nő, általában az univerzálisan használható technikák módosításával. Az előállítási technikák három nagy halmazra oszthatók a működési elvük alapján. Jelenleg a legnépszerűbbek a kémiai módszerek, de a fizikai és biológiai módszerek is egyre népszerűbbek (1. táblázat). Egy másik csoportosítási lehetőséget az szolgáltat, hogy a részecskék felépítése nagyobb részecskék darabolásával/aprításával (top-down eljárások) vagy atomok/molekulák összeépítésével (bottom-up eljárások) történik-e [14]. Az alábbiakban a teljesség igénye nélkül bemutatok néhány elterjedten alkalmazott korszerű szintézis módszert.

Kémiai módszerek		Fizikai módszerek		Biológiai módszerek	
<i>Előnyök</i>	<i>Hátrányok</i>	<i>Előnyök</i>	<i>Hátrányok</i>	<i>Előnyök</i>	<i>Hátrányok</i>
Egyszerű eszközigény	Nagy vegyszer igény	Nagy tisztaságú termék	A termék paraméterek gyengén szabályozhatók	Jól szabályozható	Bonyolult kivitelezés
Kiváló szabályozhatóság	Esetenként mérgező oldószer	Jó kitermelés	Nagy Energiaigény	Környezet-barát	Gyenge kitermelés
Felületmódosítás is könnyen kivitelezhető	Tisztasági problémák	Nincs vegyszerigény		Széles körben alkalmazható	
Flexibilitás				Kis energiaigény	
Termelékenység					
Kémiai redukció Szol-gél Templát Szonokémiai Mikroemulziós		Örlés Lézer abláció Elektromos kisülés Lézer indukált pirolízis		DNS templát módszer A szintézist végezhetik: Fehérjék Baktériumok Növények/Gombák	

**1. táblázat.** A szintézismódszerek csoportosítása néhány példával

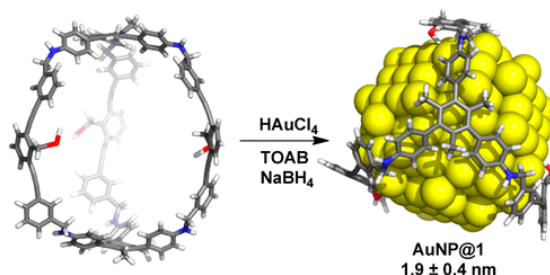
**Kémiai módszerek.** A kémiai módszerek népszerűségüket elsősorban annak köszönhetik, hogy termelékenyek és sokoldalúak. A kémiai reakciók az alkalmazott reaktánsok és segédanyagok koncentrációjának változtatásával, valamint a mérési körülmények (hőmérséklet, nyomás, reakcióidő) változtatásával irányíthatók. A folyamatok többnyire több lépésből állnak, melyek változatos méretű és összetételű részecskéket eredményeznek. Hátrányos, hogy a felhasznált vegyszereknek csak egy része alakul át a kívánt terméké, így sok esetben jelentős mennyiségű hulladékot eredményez. A reakciók számos esetben magas hőmérsékleten és nyomáson zajlanak, ezért nagy energiaigénnyel is jellemezhetők. Végül, a részecskék tisztaságát minden felhasznált vegyszer szennyezései befolyásolja, ezért a legtöbb kémiai úton előállított nanorészecskében benne marad nyomnyi mennyiségű (ppm-ppb szintű) szennyezés a termék szokásos mosását követően is [15, 16].

A kémiai módszerek közül fém NR-ek előállítására a legegyszerűbb a *redukációs módszer*, amely során az fémet sójából kiredukálják, ami néhány atomból felépülő „magokat” hoz létre, majd a következő lépésben ezek lassú növelése történik, a reaktánsok koncentrációjától függő mértékben. A leggyakrabban alkalmazott redukálószer a  $\text{NaBH}_4$  és a Na-citrát. A többi kémiai módszerhez képest itt a részecske paramétereinek szabályozására kevés lehetőség adódik, viszont sokszor olcsó és egyszerű a szintézis, azért ipari célokra is megfelelő [17].

Egy speciális megoldást jelent a templátos módszer alkalmazása, melynek segítségével nagyon pontosan szabályozott alakú részecskék hozhatók létre (6. ábra). A folyamat lényege, hogy valamilyen módon kényszerítve a részecskék egy sablon mentén növekedve jönnek létre. A klasszikus templátok mikropórusos anyagokból (polimer, pórusos membrán, szénszál, pórusos alumínium oxid, ioncserélő gyanta stb.) készülnek. Előállításuk költséges, ezért olyan területen célszerű alkalmazni őket, ahol nagy mennyiségben szükséges azonos alakú részecskék szintézise, jó reprodukálhatósággal. A templátos technika egy másik változatában a részecskeméret és az alak szabályozása kémiai adalékanyagok révén valósul meg. Ennek megvalósítására gyakori példát jelent az oldószerhez adott felületaktív anyag, melynek hatására néhány atomnyi vastagságú, lapos szerkezetek jönnek létre, amelyek alakja a szabályos hexagonális szerkezettől egészen a lamellásig változtatható. Ezek a magstruktúrák szolgálnak aztán alapként a növesztési folyamat során. A szintetizálható részecskék alakja a rúdszerűtől egészen a lemezszerűig változtatható. Optimális esetben a magképződés és a magnövekedés sebessége közel egyenlő, melyet további adalékok

(aggregációt elősegítő anyagok, pH-szabályzó, diszpergáló és kelátképző molekulák stb.) használata tesz elérhetővé. A mag kristályfelületének bizonyos részei növekedése további vegyszerek adagolásával elnyomhatók (anionok, aminok, karbonsavak, felületaktív anyagok stb.), így a mag a szintézis során a meghatározott kristálylapok mentén fog növekedni [18].

Mindezekre egy példa a CdSe nanorészecskék változatos alakban kivitelezhető szintézise, amelyet trioktil-foszfín-oxid és hexil-foszfonsav arányának változtatásával hangoltak. A szintézis első lépésében olyan egykristály anyagot adnak a reakcióelegyhez, amelynek kristályszerkezete jellegzetes (az említett példában tetraéderes cinkszerkezetű egykristály) [19]. A kristálysíkok felületén tapadnak meg a felületaktív molekulák, amelyek mentén megindul a részecske méretének növekedése, míg az élek mentén ez visszaszorul, amennyiben itt a felületet egy másik molekula dezaktiválja. Az általam vizsgált rúd alakú nanorészecskék is templátos módszerrel készültek [20]. A néhány nanométeres méretű, keskeny méreteloszlású részecskék előállítására népszerűek a jól definiált, háromdimenziós szerkezettel bíró szerves molekulák is, amelyek belseje templátként szolgál a magképződés és a magnövesztés során. A szintézist a molekula oldalcsoportjai kontrollálják (például az arany részecskék előállítására kiválóak az üregbe nyúló tioléter csoportok [21])

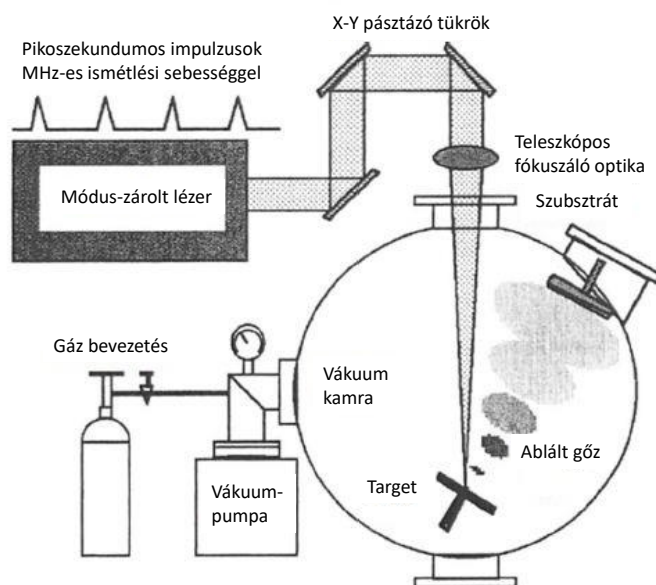


**6. ábra.** Arany nanorészecskék templát szintézise tioéter csoportokat tartalmazó szerves molekulaketreben [21]

**Fizikai módszerek.** A fizikai módszerek együttes jellemzője, hogy a működésük alapja valamilyen fizikai folyamat. Előnyös tulajdonságaik közé tartozik, hogy nem, vagy csak nagyon kis mennyiségben igényelnek vegyszereket, ebből kifolyólag a termék tisztasága jelentősen meghaladja a kémiai módszerekkel elérhető szintet. A szintézis minden lépése a korábban említett okok miatt környezetbarát és egyes esetekben rövid idő alatt nagy mennyiségű nanorészecske előállítására képes. A csoport tagjainak hátrányos tulajdonságai a nagy energiaigény (magas hőmérséklet, nagy nyomás, nagy

energiájú lézerek stb.), és a részecskék paramétereinek gyenge szabályozhatósága. A leggyakrabban ipari felhasználású nanorészecskék szintézisére használatos eljárások tartoznak ebbe a csoportba.

A fizikai szintézis módszerek közül kiemelkedő jelentőségű a *lézer ablációs eljárás* (7. ábra). A többnyire, de nem feltétlenül, fém részecskék előállítása általában egy vákuum kamrában (ablációs kamra) történik meg, ahol megtalálható a termék alapanyagát képező szilárd minta (target), valamint a részecskék összegyűjtéséért felelős szubsztrát. Az utóbbi általában valamilyen nagy felülettel rendelkező papír, polimer, vagy üvegszálalás filter. A részecskék generálását végző lézer (CO<sub>2</sub> lézer, Nd-YAG lézer, ArF excimer lézer vagy XeCl excimer lézer) minden esetben impulzus üzemű, az impulzushossz a legtöbbször a nanoszekundum tartományba esik. A nagyenergiájú, fókuszált lézernyaláb a target anyagát foltszerűen és pillanatszerűen elpárologtatja (ablálja). A kilépő atomok vagy molekulák részecskék és klaszterek formájában kondenzálódnak [22, 23]. A módszerrel diszperziók is előállíthatók, amennyiben a target folyadék alatt van elhelyezve.



**7. ábra.** Egy nanorészecskék előállítására alkalmas lézer ablációs rendszer elrendezése [24]

Az elektromos kisüléseken alapuló, szintén gyakran alkalmazott fizikai módszer lényege, hogy két, egymástól pár milliméterre elhelyezett elektród között szikra- vagy ívkisülést hoznak létre. A kialakuló plazmaszál elektródba történő belépési pontjaiban a magas hőmérséklet hatására az elektródok anyaga pontszerűen párologni kezd, ami a nanorészecskék formájában kondenzál és egy inert vivőgáz áramlással elvezetésre kerül a rendszerből. Ezzel a módszerrel a kondíciók változtatásával kisméretű (pár nm) és

nagyméretű (száz- több száz nm) méretű részecskék is generálhatók, amelyek fürtszerű aggregátumokként stabilizálódnak [25, 26]. Ezek kompaktálása a szintézist követően a részecskéket tartalmazó gázáramlásnak egy magas hőmérsékletű csökemencén történő átvezetésével lehetséges (szinterelés). A módszer is kivitelezhető folyadék közegben is. A lézer ablációs technikával szemben itt csak fémek vagy félvezetők nanorészecskéi generálhatók, amelyek legalább kismértékben vezetnek az elektromos áramot. A termék nagytisztaságú, összetétele ez elektródok anyagával változtatható (pl. kétkomponensű részecskék két különböző anyagú elektróddal, több komponens esetén szinterelt elektródokkal lehetséges [27]).

Pusztán mechanikai (tisztán fizikai) úton, pl. golyósmalomban, is lehetséges a részecskéket egyre kisebbre aprítani. Az őrlőgolyók hatására közéjük szoruló anyag egyre aprózódik, egy bizonyos méret alatt már csak plasztikus deformáció történik, majd a keletkezett hő miatt az egymáshoz közeli, kisméretű aggregátumok összeolvadnak [28]. Ezen az úton jellemzően csak a szubmikronos mérettartomány érhető el.

A *mechanokémiai technikák* a kémiai és fizikai módszerek előnyeinek egyesítésével próbálkoznak. Mechanokémiai folyamatokról akkor beszélünk, ha az adott anyag szerkezete valamilyen kinetikai energiaközlés hatására átalakul (vagy elbomlik). A módszer alkalmazásakor a legfontosabb paraméter az aprózni kívánt anyag keménysége, amely meghatározza az elérhető szemcseméretet. A malomba adagolt összetevők úgy is megválaszthatók, hogy a folyamat során nem csak méretcsökkenés, de kémiai reakció is lejátszódjon [29]. Egy példát jelent erre az ezüst részecskék előállítása ezüst-klorid és cink reakciójából, amellyel analóg módon ón, réz és vas részecskék is nyerhetők [30].

***Biológiai módszerek.*** A napjainkban a nanorészecskék 1-2%-át szintetizálják biológiai módszerekkel. Ennek oka, hogy ennek a szintézisnek a kivitelezése gyakran bonyolult és alacsony kitermeléssel működtethető. A csoport tagjainak fejlesztése folyamatos, mivel a méret- és méreteloszlás, valamint a részecske alak szabályozhatósága kiemelkedően jó.

Kiemelkedően előnyös jellemzőkkel bírnak az úgynevezett *biológiai templáton alapuló módszerek*. Egy érdekes példát jelent az arany nanorészecskék szintézise DNS molekulák segítségével. A DNS szerkezete templátként határozza meg a keletkező részecskék pontos alakját [9]. Ehhez hasonló működési elvvel jellemezhetők a fehérje szerkezetével hangolható eljárások is [31]. Elő baktériumok segítségével is megvalósítható a nanorészecskék szintézise, amelyek egy fémsó tömény oldatában

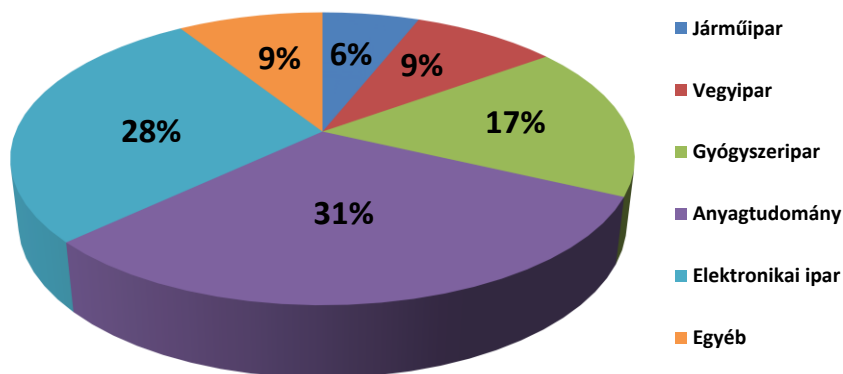


növesztik a különböző méretű fém részecskéket [32]. A keletkező részecskék mérete a sóoldat koncentrációjával szabályozható. Növényi extraktumok felhasználásával számottevően gyorsabb szintézis valósítható meg, mint a korábban említett biológiai módszerekkel [33]. Továbbá fontos megemlíteni, hogy a termék kinyerése és tisztítása is könnyebben megvalósítható. Lehetőség van algák [34], illetve vírusok [35] által is nanorészecskék előállítására, de ezek jelentősége egyelőre csekély.

### 3.3. Nanodiszperziók

Nanorészecskék alkalmazása gyakran igényli diszperziók használatát, legtöbbször vizes közegűeket. Ennek több oka is van, így például a folyadék közeg megkönnyíti a részecskék célba juttatását, valamint elosztatásuk homogén módját. Fontos szempont az is, hogy míg a por állapotú részecskékkel csak védőfelszerelésben lehet dolgozni (antisztatikus kesztyű, szemüveg, pormaszk stb.), mivel a belélegzett nanorészecskék komoly veszélyt jelentenek az egészségre, a folyadék közegben való szintézissel és a diszperzió formában történő alkalmazással ez elkerülhető.

A nanodiszperziók alkalmazásában élen járó területek a vegyipar, a gyógyszeripar és az anyagtudomány (8. ábra). Ezeken belüli főbb felhasználási területek a festék-, papír-, műanyag-, bőr-, fotó-, mosószer-, kozmetikai-, gyógyászati-, kerámia- és építőipar.



8. ábra. A nanorészecskék alkalmazási területei 2010 és 2015 között  
(forrás: National Science Foundation) [36]

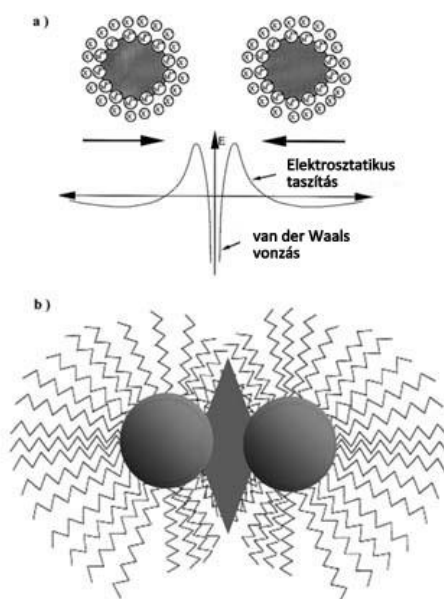
Egy textilipari példát jelent a gyapjúszálakból készült szövet kezelése, amely vizes közegű cink-oxid nanodiszperzióval (0,6 m/m%) történik az UV védelem érdekében. Az antibakteriális hatás elérése ezüst diszperzióval (1,0 m/m%) lehetséges [37]. A kozmetikai termékekben a leggyakrabban arany és ezüst részecskékkel találkozhatunk, melyek krémekben, dezodorokban, illetve fogkrémekben biztosítják az antibakteriális hatást. A nanodiszperziók egy másik nagy jelentőségű alkalmazása a

speciális festékek gyártása. A leggyakoribb adalékként funkcionáló részecskék a titán-dioxid, a szilikon-dioxid és az ezüst [38]. Míg a  $\text{TiO}_2$  könnyen tisztítható felületet, hőállóságot és tűzállóságot biztosít, addig a  $\text{SiO}_2$  részecskék többek között mechanikai szilárdságot, antigrafiti és vízlepergető hatást fejtenek ki. A biológiai és orvosi alkalmazások kizárólag vizes diszperziókat igényelnek. Néhány példát jelent ezekre a fluoreszcenciás jelölés [39], a hatóanyag szállítás [40], a DNS szerkezet vizsgálat [41], makromolekulák és sejtek elválasztása és tisztítása [42], fehérjék detektálása [43], valamint tumorsejtek specifikus pusztítása hőközléssel [44]. A műanyag-, kerámia- illetve építőiparban alkalmazott részecskék leginkább a minőség tartósságát, a hosszú élettartamot, a mechanikai szilárdságot vagy a rugalmasságot biztosítják [45].

Amennyiben a nanorészecskéket egyszerűen vizes közegbe helyezzük, a részecskék összetapadnak és az aggregátumok nem fognak egykönnyen szétválni. Vizes diszperziók készítésénél az első lépés a nedvesítés, aminek az a szerepe, hogy a részecskék felületét előkészítse a diszpergálásra, azáltal, hogy az eddigi szilárd-levegő kapcsolatot szilárd-folyadékra módosítja. Ha a felületen található csoportok hidrofóbok, akkor a nedvesítési folyamat során alkohol-víz (0,5 v % EtOH) elegyével kezelik a nanorészecskéket. A továbbiakban a maradék (kívánt koncentráció eléréséhez szükséges) ioncserélt vizet óvatosan, kevergetés közben kell a masszához adagolni. Ezt követően a diszperziót ultrahangos kádba helyezik, vagy esetleg egy jól megtisztított felületű ultrahangos szondát helyeznek a diszperzióba. Az ultrahangos kezelés hossza 30-300 s, amely során a diszperzió nem melegedhet fel  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ -nál jobban. Ultrahangos kád használatával a jobb hőelvezetés miatt hosszabb idő alkalmazása is megengedhető. A túl hosszú idejű kezelés a részecskék töredezését és részleges oldódását is okozhatja.

A nanorészecskék jellemzői közé tartozik, hogy könnyedén megkötődnek az edény falán, vagy egymással összetapadva aggregálódnak, majd ülepedni kezdenek. Ennek elkerülésére stabilizálószer használata javasolt. Ezek olyan felületmódosító anyagok, amelyek sztérikus és/vagy elektrosztatikus mechanizmus útján tartják diszpergáltan az egyes részecskéket a rendszerben (9. ábra). A sztérikus stabilizálószer olyan polimer molekulák, amelyek a felülethez tapadva (vagy kihorgonyozva) megakadályozzák a részecskék összetapadását. A leggyakrabban alkalmazott molekulák a cetil-trimetilammónium-bromid (CTAB) [46], a poliakrilsav (PAA), polivinil-alkohol (PVA), polietilén-glikol (PEG) [47]. A stabilizáló tulajdonságot a hígítás során sem veszítik el. Ezzel szemben az elektrosztatikus stabilizálást anion-anion vagy kation-kation taszító erők valósítják meg, amit úgy érnek el, hogy a diszperzióhoz a részecskéknek

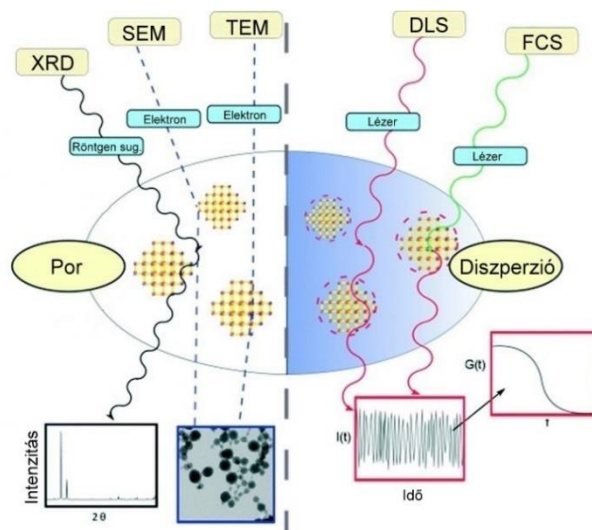
felületi töltést adó elektrolitot adagolnak. Az egyszerű szervetlen sókon (NaCl, KCl) kívül polielektrolitok (nátrium poliakrilát, aminoszulfonsav) alkalmazása is gyakori [48]. Hatásuk azonban hígítás következtében annak mértékével arányosan csökken. A stabilizálószer alkalmazása gyakran már a szintézis során megtörténik [49]. Szem előtt kell tartani, hogy a hidrodinamikai átmérőt meghatározó karakterizáló módszerekkel (lásd a következő fejezetben) a sztérikus módon stabilizált részecskék mérete minden esetben nagyobbak adódnak.



**9. ábra.** Sztérikus és elektrosztatikus stabilizáció működésének elve [48]

### **3.4 A nanorészecskék karakterizálására szolgáló módszerek**

A nanorészecskék karakterizálására hivatott módszereket két nagy csoportra oszthatjuk. A por formában lévő nanorészecskék vizsgálatára alkalmas eljárások tartoznak az egyik csoportba, míg a másikba azok, amelyek diszperziót igényelnek (10. ábra). A vizsgálatok során leggyakrabban meghatározott paraméterek a méret és méreteloszlás, a részecskekoncentráció, az alak és a szerkezet. A korábban említett okok miatt kiemelt jelentősége van a stabilitás ellenőrzésének is.



**10. ábra.** Néhány népszerű nanorészecske-karakterizáló módszer csoportosítása  
Az ábrán a betűszavak a röntgen diffrakció (XRD), a pásztázó elektronmikroszkópia (SEM), a transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM), a dinamikus fényszórás mérés (DLS), a fluoreszcencia korrelációs spektroszkópia (FCS) módszerét azonosítják [50]

A legelterjedtebb karakterizálási módszerek a képalkotó (mikroszkópiás) eljárások, mivel a vizsgált részecskék valóban láthatóvá tehetők. Ezek a technikák alapvetően hordozóra rögzített részecskék vizsgálatára alkalmasak. A pásztázó elektronmikroszkópia (SEM) egy meghatározott energiájú elektronnyalábot fókuszál a minta egy pontjára, majd a nyaláb mozgásával pontról pontra, időben egymás után detektálja a kilépő szekunder elektronokat. Ezzel ellentétben, a transzmissziós elektronmikroszkópiában (TEM) az elektronsugár egy vékony mintát világít át (10-200 nm), majd egy elektromágneses lencserendszeren halad keresztül, az optikai mikroszkópok működéséhez hasonló párhuzamos képalkotással kialakítva a nagyított képet. Mindkét módszer elsősorban méret-, méreteloszlás, részecske alak és felületi tulajdonságok meghatározására alkalmas, de röntgen detektorral felszerelt műszerekkel (EDX) elemi összetételre vonatkozó információ is kapható. A SEM a nagyobb méretű nanorészecskék vizsgálatára alkalmas ( $d > kb. 10 \text{ nm}$ ), ezzel szemben a TEM az eltérő képalkotási módnak köszönhetően a néhány nanométeres részecskék karakterizálására is használható. Nagyfelbontású (HR) TEM készülékekkel akár 0,05 nm-es felbontás is elérhető. A nanodiszperzók vizsgálata a nanorészecskék hordozóhoz rögzítését igényli. A hordozóra felvitt mintát mindkét módszer esetén víztelenítik az alkalmazott nagyvákuum fenntartása érdekében. A TEM módszer működési mechanizmusa miatt fontos, hogy a mintát nagyon vékony (10-200 nm) rétegben vigyék fel az erre kifejlesztett fém (réz, nikkell, arany stb.) rácsos/lyukas és nagyon vékony szén réteggel „csipkézett”

mintatartóra (ez a réteg elektron áteresztő hártyát képez). A mintát gyakran kezelik a mérés előtt ólom-citráttal vagy uranil-acetáttal is annak érdekében, hogy a részecskék minél több elektronnal kölcsönhatásba lépjenek, így javítva a felvétel kontrasztosságát. A SEM méréseket megelőző mintaelőkészítés a korábban leírt lépésekkel kezdődik. Ebben az esetben viszont a minta mérete nem korlátozó tényező, hiszen annak minden pontja pásztázásra kerül és csak a felszínről kapunk információt. A víztelenítés után a minta felületét egy vékony vezető réteggel vonják be (általában arany, szén vagy palládium), a minta elektromos feltöltődésének elkerülésére.

Egy másik, por állapotú NR karakterizáló módszer a röntgendiffrakciós spektroszkópia (XRD). A röntgen diffrakció jelensége kiválóan alkalmas nanorészecskék vizsgálatára, mivel az alkalmazott fotonok hullámhossza a nanorészecskék mérettartományában van.

A porröntgen diffrakciós vizsgálat során monokromatikus röntgensugárzást alkalmaznak. A mintát egy amorf anyagú mintatartón (üvegapilláris vagy üveglemez) helyezik el. A nagyszámú, rendezetlenül elhelyezkedő részecskéken diffrakciót szenvedő sugárzásból diffrakciós mintázat rajzolódik ki. A röntgensugár elhajlásának szögét egy goniométerrel mérik, mivel monokromatikus röntgensugárzás és a polikristályos minta miatt elegendő egy szöget változtatni a mérés során. Abban a szögben, amelyben a legtöbb részecskére vonatkozóan teljesül a Bragg-feltétel (az alkalmazott röntgensugárzás hullámhossza egyenlő a részecske átmérő kétszeresének és diffrakciós szög szinuszának szorzatával), a detektor kimagasló intenzitást produkál. Gyors és egyszerűen kivitelezhető módszer, de a korábban említett mikroszkópiás módszerekhez viszonyítva nagyobb mennyiségű mintát igényel. A porröntgen diffrakciós vizsgálat jellemzően a részecskék méretére vonatkozóan ad információt, de kristályos részecskék szerkezete is vizsgálható a vele [51].

A diszperziók mérésére alkalmas csoportba sorolható az UV-látható abszorpciós spektroszkópiás módszer. Ez információt szolgáltat gömb alakú NR esetén a méreteloszlásról, illetve rúd alakú nanorészecskéknél az NR hossz/szélesség arányáról (aspect ratio). Ezen kívül az aggregáció folyamata is nyomon követhető. A diszperzióon keresztül vezetett látható vagy UV fény egy kis része elnyelődik a részecskék felületén, a részecskék anyagára, és alakjára jellemző mértékben a felületi plazmon rezonancia jelenségének következtében. A részecske alakjától függően egy vagy két csúcs jelenik meg a spektrumon. Rúd alakú fém nanorészecskék esetén a két csúcs közül a nagyobb hullámhosszhoz rendelhető csúcs pozíciója változik a hossz-átmérő arány változásának

hatására, míg a másik pozíciója állandó, a részecske anyagi minőségére jellemző. A vizsgált minta részecskekoncentrációja kritikus paramétert jelent, mivel a részecskék okozta fényszórás a koncentrációval nagymértékben növekszik, amely a spektrumon abszorbanciaként jelentkezik. Ez a jelenség használható ki az aggregáció és az ülepedés folyamatának vizsgálatához. Ha az abszorbancia az idő múlásával változik, akkor a vizsgált diszperzió nem stabil.

A folyadék közegű minták mérésére alkalmas a dinamikus fényszórás mérés (DLS) is, amely gyors méret és méreteloszlás meghatározást tesz lehetővé. A technika a Brown mozgást végző részecskékről szóródó lézerfény intenzitásának modulációját vizsgálja az idő függvényében. Az így felvett autokorrelációs függvény érték csökkenéséből származtatható a részecskék diffúziós sebessége.

A függvény analízise a részecskék Brown-mozgására alapoz, melyre igaz, hogy a nagyobb részecskék lassabban mozognak, és nagyobb mértékben szórják a fényt, mint a kisebbek.

Így a DLS információt szolgáltat a részecske hidrodinamikai átmérőjéről, és emellett lehetőség van a tömeg és a darabszám szerinti méreteloszlás meghatározásra is. A DLS módszer alkalmazása nagyon népszerű a nanodiszperziók stabilitásának vizsgálatára. A hidrodinamikai átmérő fontos kiegészítője más méretmeghatározási technikáknak, például a SEM/TEM módszereknek, mert információt nyújt a részecskék oldatbeli aggregációjáról. A stabil diszperziók olyan részecskékkel rendelkeznek, melyeknek átmérője hasonló, vagy kissé nagyobb, mint a képalkotó eljárással meghatározott méretük. Ezzel szemben a nagymértékben aggregálódott rendszerekre mérhető hidrodinamikai átmérő sokkal nagyobbak adódik, mint a SEM/TEM esetén. A módszer hátránya, hogy nem tud különbséget tenni az eltérő anyagi minőségű részecskék között. Előnyös tulajdonságai közé tartozik azonban, hogy csupán néhány milliliter mintát igényel és nem destruktív.

A fluoreszcencia korrelációs spektroszkópia (FCS) a lézerrel kiváltott fluoreszcenciás fény ingadozásából szerez információkat a méretre és a részecske koncentrációjára vonatkozóan. A mintában található részecskéket lézerrel gerjesztik, majd az általuk kibocsátott fluoreszcenciás fotonokat egy konfokális mikroszkóp segítségével detektálják. A DLS módszerhez hasonlóan a részecskéktől származó jel intenzitásának időfüggő autokorrelációs analízisével számítható a részecskék hidrodinamikai átmérője a Stokes–Einstein egyenlet alapján. A részecskék mérete tehát ebben az esetben is a részecske felületéhez kötött molekulákkal együtt kerül

meghatározásra, ami lehetővé teszi a felülethez kötött molekulák jelenlétének igazolását a méretnövekedés detektálása révén. Kiemelkedően jól használható biológiai területen alkalmazott nanodiszperziók vizsgálatára [52, 53].

Az atomspektroszkópiai (AS) módszerek a nanorészecskék feloldását követően alkalmasak az elemi összetétel meghatározására, vagy ha a részecske jellemző mérete ismert, akkor kiszámíthatóvá teszik a részecskekoncentrációt. A meghatározás kivitelezhetőségét, illetve az eredmény pontosságát a minta közegének összetettsége befolyásolhatja. A mintaelőkészítés során a minta mosásával vagy elválasztástechnikai módszerek alkalmazásával a vizsgálandó részecskék elkülöníthetők a mátrixtól, ezzel a hatás mértéke csökkenthető [54].

Az úgynevezett Field Flow Fractionation (FFF) egy olyan szeparációs technika, amely a nanorészecskék méret szerinti megosztását teszi lehetővé. A fluidikai csatornában áramló folyadékra egy merőleges irányú kényszerítő erőt alkalmaznak.

A legegyszerűbb esetben a gravitációs erőt használják ki vagy a csatorna falai között hőmérséklet gradienst hoznak létre, így befolyásolva a különböző méretű részecskék mozgásának sebességét. Az egymástól elváló frakciók detektálásához többek között az atomspektroszkópiás módszerek jól használhatók [55].

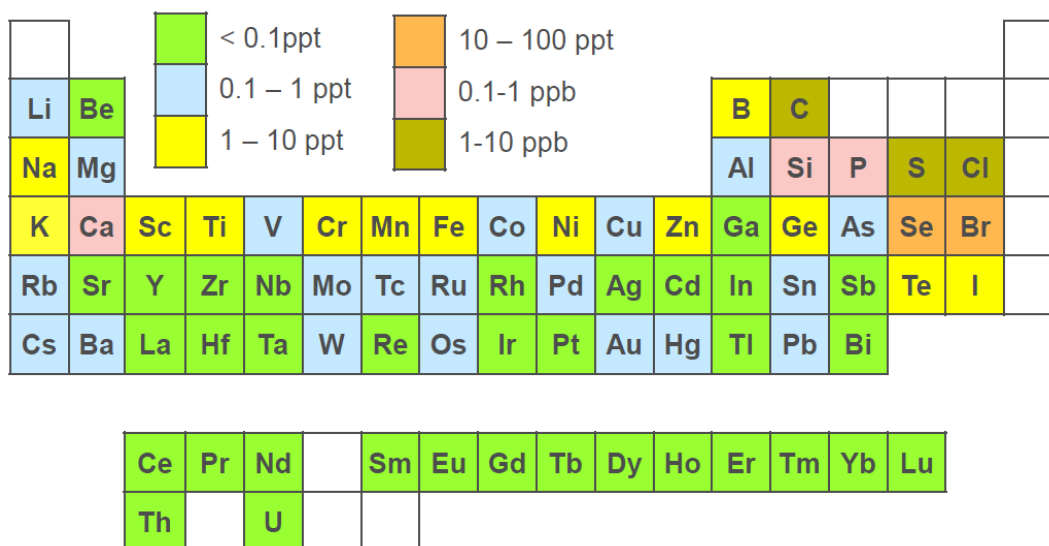
Karakterizáló módszer	Paraméter						
	Méret, méret-eloszlás	Koncentráció	Elemi összetétel	Szerkezet	Alak	Felületi információ	Aggregáció mértéke
SEM/ TEM	☞				☞		
XRD	☞			☞			
UV-VIS					☞		☞
DLS	☞						☞
FCS	☞					☞	
AS		☞	☞				

**2. táblázat.** Néhány, nanorészecskék karakterizálására gyakran alkalmazott módszer és az általuk jellemzően szolgáltatott információk

## 4. Az egyrészecskés ICP-MS (spICP-MS) technika

### 4.1. A technika működésének alapelvei

Az induktív csatolású plazma (ICP) egy robusztus, nagy hatékonyságú atomizáló/ionizáló és gerjesztő forrás, amely előnyös jellemzőit az induktív csatolású plazma tömegspektroszkópia (ICP-MS) már régóta kihasználja az elemanalitikában. Ez az elemi izotópok meghatározását szolgáló műszer sokoldalú és igen alacsony kimutatási határokkal rendelkezik (11. ábra).



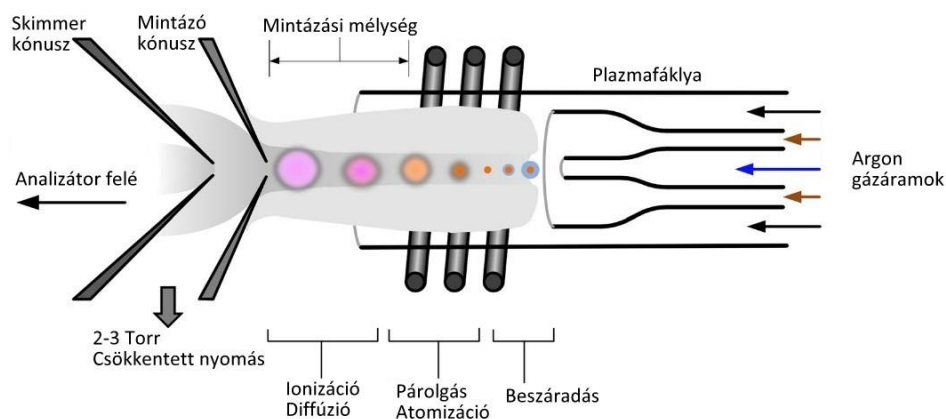
11. ábra. Az ICP-MS módszer jellemző kimutatási határai [56]

Rendkívül széles dinamikus tartományának (8-9 nagyságrend) köszönhetően a főkomponensek és a nyomszennyezők egyidejű vizsgálatát is lehetővé teszi. Az ICP-MS módszer gyors, kvantitatív és kvalitatív elemanalitikai meghatározást tesz lehetővé 70-75 elem stabil izotópjára vonatkozóan. Jellemzően alapkiépítésben is alkalmas ms időfelbontású jelek rögzítésére, de gyors tranziens jelek mérésének képességével (akár  $\mu$ s-os időfelbontás) is felruházható.

ICP-MS méréseket a legtöbbször oldatmintákon végzik, mivel ezek homogenizálása, hígítása, adalékolása könnyen megoldható, ami a mérések pontosságát és precizitását nagymértékben javítja, a kalibrációt megkönnyíti. A minta típusától függően többféle mintabeviteli rendszerrel is használható, a folyadék minták bevezetésére leggyakoribbak a pneumatikus porlasztók (koncentrikus-, V-vájtú-, ultrahangos porlasztó) és a monodiszperz cseppgenerátor.



Oldatminták beporlasztásakor jellemzően mikronos-szubmikronos oldatcseppek képződnek, amelyek beszáradása a plazmában való előrehaladás kezdeti szakaszában finom, a kolloid tartományba eső szilárd szemcséket eredményez. Az analit lebontását, atomizálását és ionizálását a robusztus és nagy energiasűrűségű, inert gázkörnyezetben működő ICP plazma könnyen megvalósítja (12. ábra).



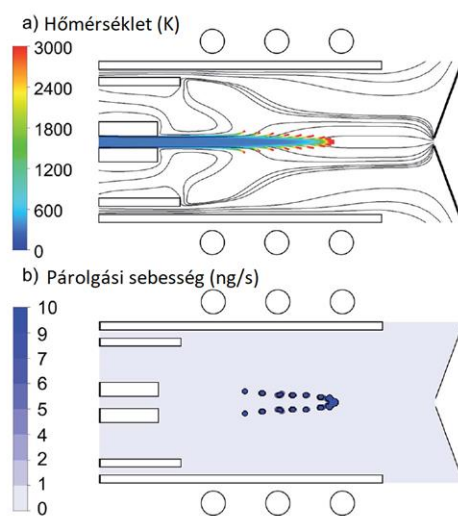
**12. ábra.** A mintacseppek plazmabeli lebomlásának, ionizációjának vázlatos folyamata [57]

A bejutó cseppek oldószertartalmának párolgása a plazmában hőmérséklet csökkenést okoz, amely a lebontó folyamatok sebességének befolyásolásával kismértékben ingadozó jelet produkál a detektorban. Ezért oldatminták mérésekor az adatgyűjtés során hosszú integrációs időket (0,1–1 s) alkalmaznak, ami elősegíti a nagy stabilitású analitikai jelek rögzítését, így a hosszú integrációs idő alatt beérkező nagyszámú részecske jele kiátlagolódik.

Gázban elosztatott szilárd részecskék mérésére már korábban is használták az ICP-AES és ICP-MS módszereket [58-61]. Az ICP-AES szerényebb kimutatási határainak természetesen a többmikronos részecskék jobban megfelelnek, mivel ezek elegendő anyagmennyiséget képviselnek. Az analízisek legfőbb célja ebben az időszakban a részecskék koncentrációjának meghatározása volt, elsősorban környezeti analízis céljából (pl. légszennyező aeroszolok vizsgálata).

Vizes közegben elosztatott, kolloid, illetve nanorészecskék ICP-MS vizsgálatának lehetőségét először Degueldre és McCarthy vetették fel [62] egy újszerű metodológia alkalmazásával, azonban mintegy tíz éven át ez nem váltott ki komolyabb érdeklődést a tudományos közösségből. Az ötletből 2003-ban Degueldre fejlesztette ki a mára a nanorészecskék egyre nagyobb mértékű elterjedtsége miatt egyre népszerűbb egyrészecske ICP-MS (single particle ICP-MS, spICP-MS) technikát [3, 63, 64]. Az spICP-MS mérés technika jellegzetessége az, hogy a nanodiszperziót olyan körülmények

között vizsgálja, amikor az egyes nanorészecskék egyenként, külön cseppekben érkeznek a plazmába. A vizes diszperzió cseppeinek beszáradása a plazmában az oldatával analóg módon történik. Az oldószer párolgását anyagi minőségtől függő tulajdonságok sokasága (a párolgó oldószer diffúziós koefficiense, telített gőznyomás, oldószer moláris tömege és sűrűsége stb.) és a plazma hőmérséklete befolyásolja. Könnyen belátható, hogy a részecskék párolgásának sebessége is nő a hőmérséklet emelkedésével. Szilárd aeroszol részecskék ICP plazmabeli lebomlásának folyamatát Bogaerts és társai vizsgálták részletesen az utóbbi években [65] (13. ábra).



**13. ábra.** 1000 nm-es, réz nanorészecskék lebomlása a plazmában állandó gázáramlási sebesség mellett (a hőmérséklet (a), és a párolgási sebesség (b)) [65]

Lebomlásukat követően a részecskékből keletkező ionfelhőket időfüggő jelek formájában detektálják. A nanorészecskék a térfogatuktól (a bennük található anyagmennyiségtől) függő intenzitású jelcsúcsot generálnak a detektorban. Ezen jelimpulzusok magassága a részecske méretére, míg gyakorisága a részecskék számkoncentrációjára adnak információt. Az alkalmazott integrációs idő az oldatok mérésekor megszokott 0,1-1 s helyett több mint két nagyságrenddel rövidebb (ms tartomány) a részecskejelek elkülöníthetősége érdekében.

A részecskék individuális detektálhatóságának alapvető feltétele, hogy a vizsgált diszperzió stabil legyen a mérés ideje alatt. Mivel a mintabevitelkor a vizsgált diszperzió csak egy kis térfogata (kb. 1 mL) jut be az ICP-MS műszerbe, ezért a vizsgált mintarészletnek az egész mintára vonatkozóan reprezentatívnak kell lennie, amellett azt is figyelembe kell venni, hogy egy nem stabil diszperzióban az aggregálódott részecskék méreteloszlása is erősen eltérő a primer részecskékétől. Mivel ilyenkor a részecskeméret nő a mintában, ezért az aggregátumok ülepedési

sebessége is nagyobb lesz. Mindez azt is okozza, hogy inhomogenitás alakul ki a részecskekoncentrációt illetően is, ezért ennek meghatározása is komoly hibával végezhető el ilyenkor (a mintavételt végző felszívó cső elhelyezkedése a mintában szabályozható, de a mérés ideje alatt állandó, így az eltérés mértéke, illetve előjele a mintázó cső elhelyezkedésétől is függ). A módszer működési elvéből kifolyólag nincs lehetőség ezeknek a jelenségeknek a feloldására. A karakterizálást megelőző mintaelőkészítésnek tehát biztosítania kell a mérés ideje alatt az aktuálisan vizsgálandó részecskékkel elérhető legtokéletesebb stabilitást. Kiemelt figyelmet kell fordítani a stabilitásra a nagyméretű nanorészecskék ( $> 80\text{-}100\text{ nm}$ ) vizsgálatakor, mivel ezek lassú ülepedése elkerülhetetlen. A korábban már említett ultrahangos kezelés a stabilizálószer alkalmazása mellett gyakran alkalmazott módszer az aggregáció csökkentésére, így a diszperziók stabilitásának megőrzésére. Erről számolt be Laborda is, de felhívta a figyelmet arra, hogy hosszabb ideig tartó kezelés káros hatással van a részecskék állapotára (oldódás, aprítódás). A mintaelőkészítés során a diszperziókat ultratiszta vízzel hígították, majd a 1-1 percig ultrahangos kezelésnek vetették alá a rendszer stabilan tartása érdekében. Laborda és munkatársai az elsők az spICP-MS irodalomban, akik felhívták a figyelmet a mintaelőkészítés fontosságára [66].

Az spICP-MS módszerrel általában a következő információk kaphatók egy nanodiszperzióról: a nanorészecskék méreteloszlása, koncentrációja, a részecskék összetétele [67]. Az alábbiakban ezen információk kinyerésének feltételeit és részleteit ismertetem röviden.

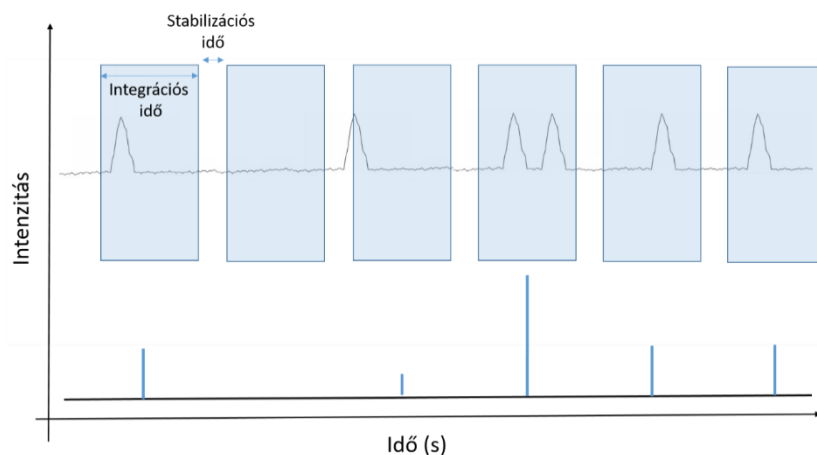
A diszperziók bevitele az ICP-MS műszerbe leggyakrabban az oldatoknál alkalmazott porlasztókkal történik. A keletkező cseppek méreteloszlása, az analit kisebb mértékű homogenitása miatt szélesebb tartományon mozog, mint az oldatok porlasztása esetén [68]. A részecskék a cseppek belsejében foglalnak helyet, számuk a részecskekoncentrációval és a cseppmérettel változik. A száraz aeroszol mérésével szemben ebben az esetben a plazmába jutó cseppek a korábban említett módon csökkentik a lebontást végző plazma hőmérsékletét, ezért kiemelten fontos a nagyméretű cseppek eltávolítása a ködkamrában. A  $2\text{-}5\text{ }\mu\text{m}$ -nél nagyobb cseppek kihullásával a bennük foglalt részecskék is elvesznek, melynek mértéke a mintabeviteli hatékonysággal számszerűsíthető [69]. A porlasztáskor keletkezett cseppek mérete, illetve a teljes populációra vonatkozó méreteloszlása, valamint számuk jelentős hatással van a részecskék beviteli hatékonyságára. A beviteli hatékonyság ismerete szükséges a vizsgált diszperzió részecskekoncentrációjának meghatározásához. Ennek meghatározása egy

ismert koncentrációjú nanodiszperzió felhasználásával hajtható végre; a detektálásra került és a beporkasztott részecskék számának aránya adja meg a keresett beviteli hatékonyság mértékét. A detektált részecskék számát az időprofil kiértékelésével határozzák meg, mely során minden olyan jelintenzitást számba vesznek, amelyek értéke meghaladja a háttérjel háromszorosát. Ezeknek a darabszámát teszik egyenlővé a plazmába jutott részecskék számával. Ezzel együtt azt kell feltételeznünk, hogy minden egyes plazmába juttatott részecske jelet produkál. Ez a módszer tehát nem veszi számításba azokat a részecskéket, amelyek kis méretük miatt nem tudnak jelükkel kitűnni a háttérből. Ez a beviteli hatékonyság negatív hibáját okozhatja. Összességében ez a részecskeszám-vizsgálaton alapuló módszer sok kísérleti munkát igényel, de pontossága és megbízhatósága kiemelkedő [70, 71].

Az spICP-MS számára ideális kondíciók között a porlasztott cseppek csak legfeljebb egy-egy részecskét tartalmaznak, ezzel megvalósítva azok eltávolítását egymástól. A részecskekoncentráció növelésével a cseppek egyre nagyobb valószínűséggel tartalmaznak több részecskét, amelyek a plazmában szorosan követik egymást az oldószer elpárolgását követően is, ezért a lebomlásuk eredményeképpen egy összeolvadt, közös ionfelhőt alakítanak ki. Az időfüggő jelek detektálásakor a képződött ionmennyiség egy nagy részecskére jellemző, ennek megfelelően nagy intenzitású jelet produkál. A koncentráció további növelésével egyre nagyobb számban következik be a részecskék többszörös detektálása, majd a háttérre jellemző jelek eltűnnek, mivel minden beporkasztott csepp tartalmaz minimum egy részecskét. Jellemzően azt tartják a méréshez optimális részecskekoncentráció tartománynak, amelyen belül érvényesül, hogy a mérési adatok csupán 5 %-a rendelhető a nanorészecskékhez, míg a többi a háttérjel [70-73]. Mivel valójában a részecskék plazmába jutása véletlenszerű, ezért statisztikai okokból minden mérés során megtörténik a többszörös detektálás, a részecskék darabolása, melynek valószínűsége kiszámítható (14. ábra):

$$P_x = \frac{\lambda^x}{x!} e^{-\lambda}$$

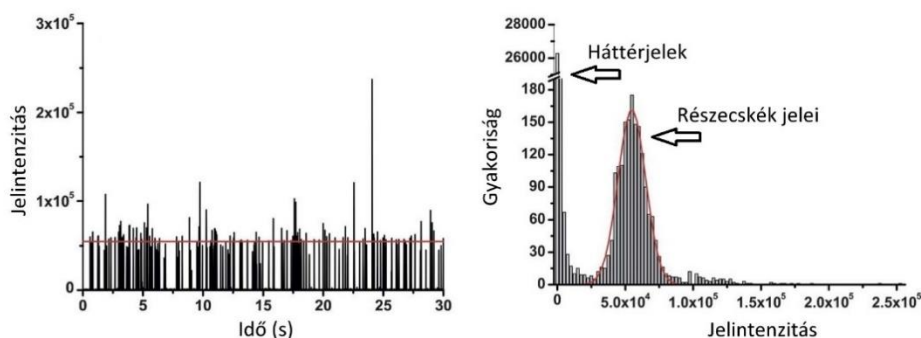
ahol,  $x$  a detektált,  $\lambda$  a másodpercenként plazmába juttatott részecskék száma [71].



**14. ábra.** Az spICP-MS időfüggő jelek alakulása optimális részecskekoncentráció mellett

Az alkalmazott integrációs idő (dwell time) megválasztása tehát a részecskekoncentráció függvénye. A nanorészecskék lebomlásából származó ionfelhők tipikusan néhány száz  $\mu\text{s}$  áthaladási idővel jellemezhetők [74, 75], de statisztikai megfontolásokból szükség van ennél jóval nagyobb időablakok alkalmazására, a részecskék jeleinek véletlenszerű „feldarabolódásának” elkerülése érdekében. Az integrációs idő alatt gyűjtött jelek összesítve tartalmazzák a háttérjelet és az időegység alatt a detektorba érkező részecske vagy részecskék jeleit, ezért túl hosszú időintervallum alkalmazásával könnyen egybeeshetnek a részecskék jelei. A nanométeres méretű részecskékből képződő ionfelhő irodalomban fellelhető eredmények alapján kb. 5 ms-os integrációs idő használatával vizsgálható legeredményesebben.

Az spICP-MS technikánál a mintaelőkészítés ideje és a mérési idő együttesen mintánként kevesebb, mint 10 perc. A részecskekoncentráció nagy pontossággal meghatározható, mivel a NR-hez rendelhető jelek száma a detektált nanorészecskék számával jó közelítéssel megegyezik. A beviteli hatékonyság ismeretében a diszperzió részecske koncentrációja egyszerűen kiszámolható. A módszer teljesítőképességét a vizsgálandó elemre vonatkozóan az ICP-MS érzékenysége korlátozza. Az összetétel meghatározás az oldatba vitellel működő atomspektroszkópiás technikákkal szemben az spICP-MS képes különbséget tenni az oldottanyag-tartalom és a nanorészecskékben foglalt anyagmennyiségek között, ami a meghatározást pontosabbá teszi. Erre a nyers mérési adatokból készített hisztogramokon kirajzolódó csúcsok száma, alakja és intenzitása ad információt (15. ábra).



15. ábra. Az spICP-MS időfüggő jelekből készíthető hisztogram felépítése [76]

#### 4.2. Méretkimutatási határok és a kalibráció

Az spICP-MS módszerrel kimutatható legkisebb részecskeméret által szolgáltatott jel a háttér szórásának háromszorosa [64]. Egy adott részecskeméret esetén a jel intenzitása a vizsgált izotóp előfordulási gyakoriságától is függ, hiszen amennyiben a részecskéket felépítő elem nem monoizotópos, akkor a jel megoszlik az izotópok között. A detektálható jelet tovább csökkenti, ha a részecskéket molekulák építik fel (például oxidok, szulfidok), mivel a mérendő elemtől (izotóptól) származó jel az összetétel arányától függően is csökken. A részecskék jelintenzitásában további csökkenést okoz a részecskére jellemző ionizációs hatékonyság is. Az ICP-MS irodalomból ismert tény, hogy a legtöbb fém 80-95%-ban ionizálódik az ICP plazmában. Mivel a nanorészecskék nagyon kis anyagmennyiségeket képviselnek, ezért a maradék 5-20% jelentősége nem elhanyagolható. Az ionfelhő térfogatának diffúziós növekedése szintén nem újkeletű jelenség, amely az ionmintavételezés során veszteséget okozva csökkenti a részecskék jeleit [60, 61].

A kimutatási határ értéke alapvetően attól is függ, hogy a plazmában kialakuló ionfelhő hány százalékban kerül detektálásra. Ez az iontranszport hatékonysággal és a detektálási hatékonyság szabja meg. Általában  $10^4$  -  $10^6$  bevitt atom vált ki a detektorban egy egységnyi jelet [66, 77]. Fontos azt is megemlíteni, hogy a detektáló elektronika az ICP-MS műszerekben a jelintenzitástól függően impulzus vagy analóg üzemmódban gyűjti az adatokat. Kis mért ionkoncentráció esetén jelcsúcsok száma, míg nagy koncentrációk esetén a csúcsok magassága szolgáltatja a mennyiségi információt. Mivel a nanorészecskékben foglalt anyagmennyiség nagyon kicsi, ezért az egyrészecskés ICP-MS módszer esetén a detektor általában impulzus üzemmódban működik. Nagyobb részecskék mérésekor azonban bekövetkezhet üzemmód váltás, ami az érzékenység csökkenését okozza [66, 73].

$$m_p = f_a^{-1} \left[ \frac{((I_p - I_{\text{Bgd}})\eta_i) - b}{m} \right]$$
$$d = \sqrt[3]{\left[\frac{6m_p}{\pi\rho}\right]}$$
[illegible]

27

már a 2-5  $\mu\text{m}$  átmérőjű cseppek ködkamrában bekövetkező eltávolítása is megkönnyíti. Ez azt eredményezi, hogy az spICP-MS módszer felső alkalmazhatósági határa a méretre vonatkozóan körülbelül 1-2  $\mu\text{m}$ . Néhány száz nanométeres átmérővel rendelkező részecskék esetén ez a limit könnyedén elérhető a részecskék természetes aggregációjával is [70].

Az spICP-MS módszer kimutatási határának és a részecskék méretének meghatározásához elengedhetetlen a méretkalibráció. A kalibrációs görbék kapcsolatot teremtenek a részecskéket felépítő atomok tömege és a detektált jelek között. Erre a célra a legkézenfekvőbb lehetőség a nanorészecske standardok alkalmazása, amivel nem csak a tömeg kalibráció valósul meg, hanem közvetlenül a részecskeméretet tudjuk összefüggésbe hozni a mért jelekkel. Degueldre és munkatársai először 2006-ban publikáltak monodiszperz nanorészecskékkel végrehajtott kalibrációt [64]. A mérésekhez arany nanodiszperziókat használtak, a kalibrációt 5 ponton (80-250 nm) vették fel. Fontos szempont, hogy a pontos méretkalibrációhoz a részecskék sűrűségének és alakjának a sorozaton belül azonosnak kell lennie [66, 79]. A szintézismódszerek tökéletesítésére irányuló törekvések a részecskés kalibrációs módszer alkalmazhatóságát erősítik azáltal, hogy egyre pontosabban szabályozhatóvá válnak az alak, méret és sűrűség paraméterek. A keskeny méreteloszlással rendelkező, gömb alakú, kompakt részecskék egyre szélesebb körben elérhetők a kereskedelmi forgalomban.

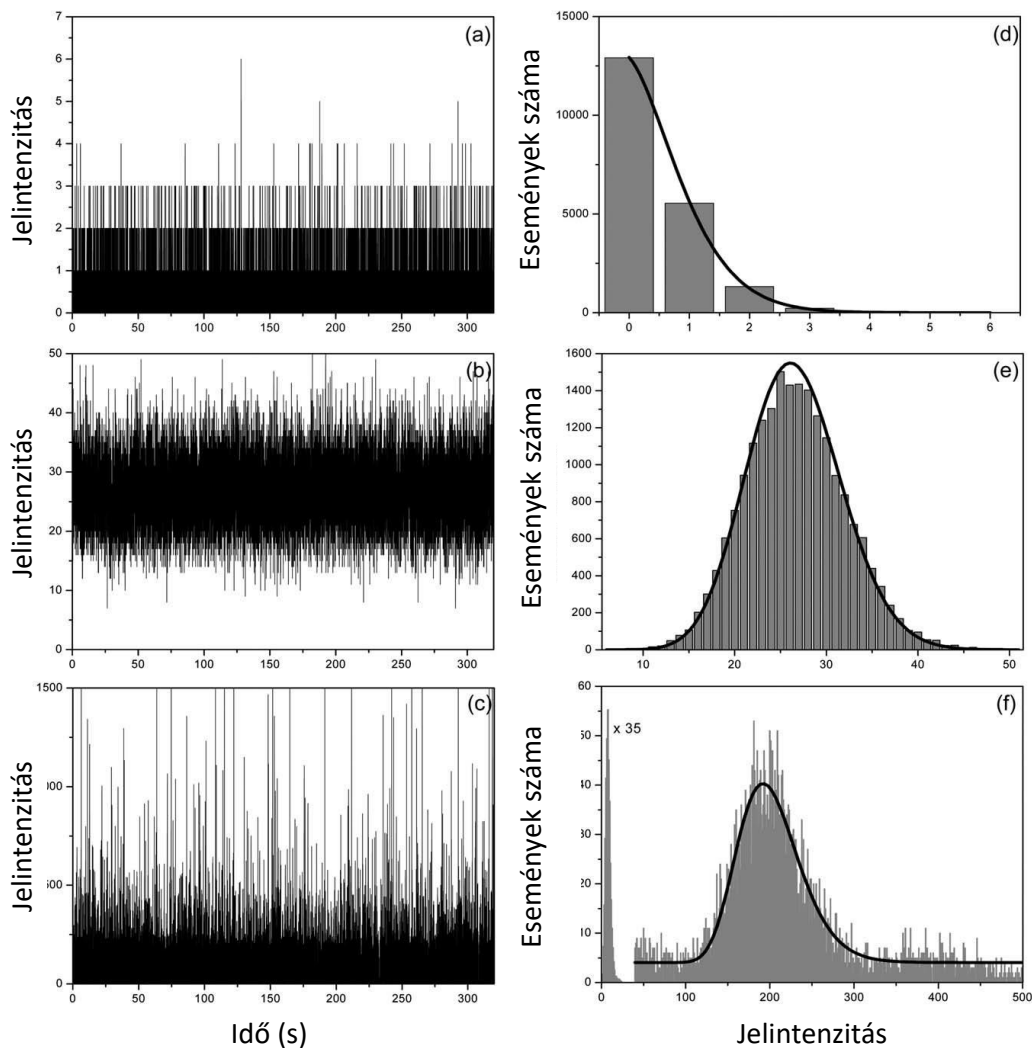
A méretkalibrációs függvények alakja tekintetében nem egységes az irodalom. Ideális esetben a részecskéktől származó tranziens jelek közvetlenül a részecskében lévő ionok darabszámát tükrözi, ami a részecskejel és a méret között köbös kapcsolatot feltételez [64]. Az ideális helyzettől való eltérést számos körülmény befolyásolja, mint például a részecskék méretfüggő párolgása [81], az ionfelhő diffúziója [82], és az analit nem ideális útja a plazmában [83]. Ezek a hatások elsősorban az iontranszport hatékonyságban mutatkoznak meg. Laborda a méretkalibrációs egyenes elkészítéséhez logaritmikus skálát alkalmazott [66, 84], míg mások lineárisat [85]. A lineáris összefüggés csak azzal a feltételezéssel élve alkalmazható, hogy az ICP-MS mintavevő kónuszának furata csak az ionfelhő központi részét (mintegy a felhőt az átmérő mentén „átfúrva” mintavételezi. A legújabb plazma modellezési eredmények [65] azonban megmutatták, hogy a szokásos ICP-MS gázáramlási körülmények között jó közelítéssel a teljes ionfelhő átjut a mintavevő kónusz furatán, vagyis leginkább a köbös összefüggés felel meg a valóságnak, ezért a jelen értekezésben a leggyakrabban én is ezt a méretkalibrációs függvényt alkalmazom.



Standard nanorészecskék használata helyett meglepően gyakori kalibrációs mód az oldat standardek alkalmazása is, amikor az egyes oldatcseppekben található anyagmennyiséget arányosítják a nanorészecskékben található anyagmennyiséggel. Ezeket a méréseket a legtöbbször hagyományos pneumatikus porlasztókkal végzik, azonban a legalkalmasabbak a cseppgenerátorok [82, 86], amelyek jól szabályozható méretű, egyforma cseppeket állítanak elő. A képződött cseppek individuális térfogata és a felhasznált oldat koncentrációja alapján a cseppenként előállított anyagmennyiség számolható [81, 87, 88]. Az oldatmintákkal történő spICP-MS méretkalibráció lépéseit a NIST egy kiadvány (Special Publication 1200-21) formájában adta közzé [89].

#### **4.3. Jelfeldolgozás és adatkiértékelés**

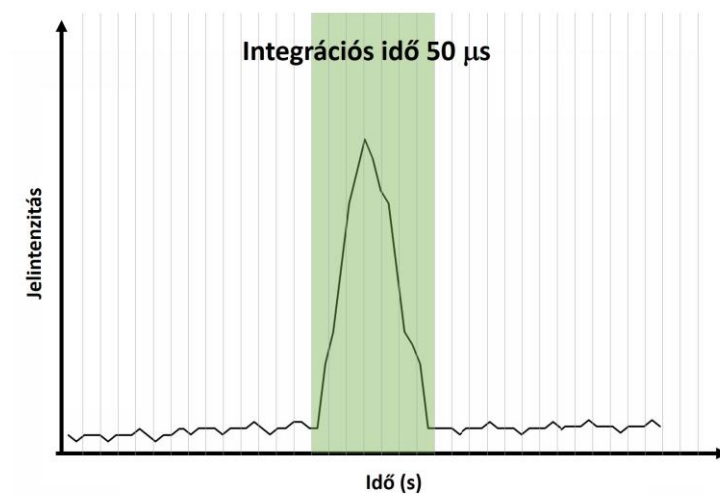
Az spICP-MS jelek kiértékelése statisztikai számítások elvégzését jelenti. Az integrációs időegységek alatt detektált jelek a nyers adatsorban a mérést követően idő-intenzitás adatpárokként állnak a felhasználó rendelkezésére. A jelekből hisztogram készül, amely az egyes intenzitások gyakoriságát ábrázolja. Az oszlopokból kirajzolódó csúcsok alakja információt hordoz a minta mátrixára és a részecskékre vonatkozóan egyaránt. Ideális esetben a hisztogram több csúcsot is tartalmaz, melyek közül az első (legkisebb intenzitás móduszú) a háttérhez rendelhető. Ennek a csúcsnak a magassága (gyakorisága) többszöröse a többi csúcsnak, mivel az általa képviselt jelek a teljes adatkészlet akár 95%-át is képezhetik. Mivel a mérés során a diszperzió közege homogén oldatként viselkedik, ezért a háttércsúcs keskeny, szélessége az ICP-MS műszer jelstabilitásának függvénye. Alakja szimmetrikus, akárcsak az oldatok időfüggő mérésével kapott hisztogramoké. Az irodalomban ezt a csúcsot legtöbbször Poisson [64, 66, 80], vagy normál eloszlási függvényekkel jellemzik [70]. A háttércsúcsra illesztett görbe móduszával [66] vagy a csúcsot alkotó jelek átlagával [64] végezhető el a részecskékhez rendelhető csúcsok háttérkorrekciója. Részecskékhez tartozó csúcsok alakja aszimmetrikus, lognormális eloszlással írható le legjobban (17. ábra) [66, 70]. Több jellemző részecskemérettel rendelkező (multimodális) diszperziók esetén két vagy több részecskecsúcs jelenik meg a hisztogramon.



**17. ábra.** A víz, 0,3 ppb koncentrációjú ezüst oldat, és 113 nm-es ezüst nanorészecske diszperzió időprofilja (a, b, c,) és hisztogramja (d, e, f) [66]

A részecske csúcs asszimmetriája a nanodiszperzió cseppjeinek nagy változékonyságából ered. A jelek ugyanis származhatnak egy vagy több részecskétől, valamint ezek darabolódásából is. Az intenzitások változatosságát a minta részecskeméret-eloszlása tovább fokozza.

Az újabban elterjedőben lévő, nagyon gyors elektronikával ellátott ICP-MS műszerek integrációs idő értékei akár néhány  $\mu\text{s}$  is lehet [74, 77], ezért nagy időfelbontású spICP-MS mérések (HR-spICP-MS) is lehetségessé váltak. Ennek köszönhetően a háttérjelek hatékonyabban elválhatnak a részecskék jeleitől, nagyobb részecske koncentrációnál is elvégezhető a mérés és megbecsülhető az ionfelhők hossza (18. ábra). A vizsgálható dinamikus mérettartomány is kiszélesedik, mivel az ionfelhő darabolásával elkerülhető nagyrészecskék esetén a detektor üzemmód váltása [80]. Hátránya azonban, hogy az egy integrációs időszak alatt detektált jelek nagysága is jelentősen csökken.



**18. ábra.** Az individuális részecskejel alakulása nagy időelbontású spICP-MS mérés esetén. A szürke függőleges vonalak szimbolizálják az alkalmazott integrációs időt (a példában  $50\ \mu\text{s}$ ), a zöld szakasz pedig azokat az integrációs időablakokat emeli ki, amelyek a részecskétől származó jeleket tartalmazzák.

## 5. Kísérleti eredmények és értékelésük

### 5.1. A kísérleti eszközök és felhasznált anyagok

A diszperziókat a mintaelőkészítés során nyomanalitikai tisztaságú ioncserélt vízzel hígítottam (MilliPore Elix 5 Synergy víztisztító, USA). Az ultrahangos kezelést egy Ultrasonik 300 (Ney, USA) típusú ultrahangos kádban végeztem. Az alkalmazott ICP-MS műszerek mintabeviteli rendszere egy vezérelhető automatikus mintaadagolóból, perisztaltikus pumpából, pneumatikus elven működő mikrokoncentrikus porlasztóból (MicroMist) és Scott-féle, illetve ciklonszerű ködkamrából állt. Az oldatos és a normál időfelbontású spICP-MS méréseket a tanszékünkön működő Agilent 7700x ICP-MS berendezéssel végeztem. Nagy időfelbontást egy Bruker Aurora Elite (University of Copenhagen, Dánia) és egy Perkin Elmer NexION 350 (BOKU, Ausztria) típusú ICP-MS műszerrel használtam (adatgyűjtő szoftverek: Agilent Mass Hunter, Quantum Elite, Syngistix Nano Application Module). A minták felületi feszültségét egy Krüss K100MK2 felületi feszültségmérővel, míg sűrűségét és viszkozitását egy Anton Paar sűrűség és viszkozitásmérő berendezéssel határoztam meg (MTA-SZTE Szupramolekuláris és Nanoszerkezetű Anyagok Kutatócsoport).

A porlasztó által előállított cseppméret-eloszlásokat egy Grimm IAQ-11-A aeroszol mérésre alkalmas hordozható spektrométerrel mértem meg (MTA-SZTE Fotoakusztikus Kutatócsoport). A nanodiszperziók karakterizálására transzmissziós elektronmikroszkópiát (FEI Tecnai G2 20 X-TWIN, nagyfelbontású transzmissziós elektronmikroszkóp) és dinamikus fényszórásmérést (Zetasizer Nano ZS apparatus (Malvern Instruments, UK)) alkalmaztam. Az arany nanorudak hossz-átmérő arányának meghatározására, illetve a minták stabilitásának ellenőrzésére UV-látható abszorpciós spektrométereket (Spektromom 195D és Shimadzu 3600) használtam.

A kísérletekhez alkalmazott nanodiszperzió standardok és minták kereskedelmi forgalomból kerültek beszerzésre, illetve a kutatócsoportunkkal együttműködő más SZTE kutatócsoportok (Prof. Dr. Dékány Imre kutatócsoportja) szintetizálták azokat számomra. Az arany nanorudak és az arany-ezüst ötvözetek szintézise egyaránt kémiai úton történt. A nanorudak Zhou és munkatársai által publikált templátos (magnövesztéses eljárás) módszerrel készültek [20]. A rendszer stabilitását hexadecil-trimetil-ammónium-bromid (CTAB) molekulák biztosították. Ezt a stabilizálószeret a könnyebb kezelhetőség érdekében a szintézis végén nátrium-citrátra cseréltük Mehtala által leírt módon [90]. Az ötvözet nanorészecskék előállítása ezüst és arany sók redukciójával, valamint

magnövesztéses technika kombinálásával történt [91]. A részecskék hossz-átmérőjének arányát az arany és ezüst prekursor sók mennyiségének változtatásával szabályozták. A folyamat során a redukálószerként alkalmazott nátrium-citrát a stabilizálószer szerepét is betöltötte. Az egyes növesztési lépések után a mintákat nagy fordulatszámon centrifugálták (13000 rpm) és mosták. A szintézis további részleteit ide vonatkozó publikációim írják le. A rendelkezésemre álló részecskék listáját a 3. táblázat foglalja össze.

Részecskék	Méret, méretarány, összetétel	Forrás/Gyártó
Arany	20, 30, 40, 60, 80 ,100 nm	PELCO NanoXact
Arany rúd	AR 1,5, 1,76, 1,95, 2,25, 2,45, 3,21, 4,57, 2,63, 3,80	SZTE, NanoComposix
Ezüst	30, 40, 60, 80 ,100 nm	PELCO NanoXact
Arany/ezüst	20:80, 40:60, 60:40, 80:20	SZTE, NanoComposix
ZnO	20, 30, 40, 60, 240 nm	MK Nano
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60, 90 nm	MK Nano
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20, 30, 96 nm	MK Nano

**3. táblázat.** A felhasznált nanorészecskék fontosabb jellemzői

A kísérleti adatok feldolgozásához és kiértékeléséhez a Microsoft Excel (Microsoft Corp. USA) és az Origin 8.6 (OriginLab Corp. USA) szoftvereket használtam.

## 5.2. A kísérleti paraméterek hatásának tanulmányozása

### 5.2.1. A nanodiszperziók stabilitásának biztosítása

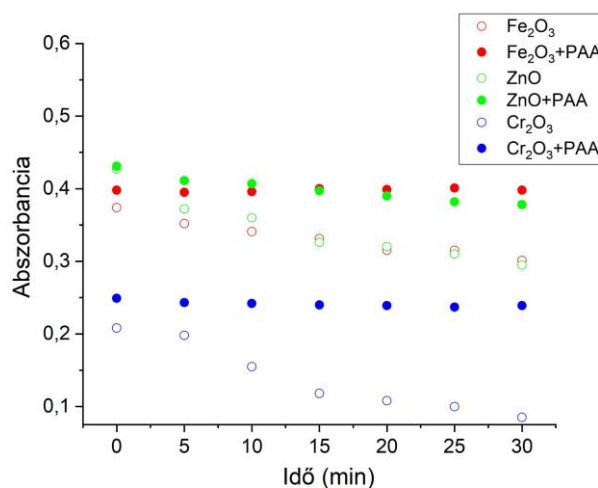
Az spICP-MS módszer működésének feltétele, hogy a nanorészecskék egyenkénti detektálása teljesüljön az alkalmazott körülmények között. Természetesen valamelyest ezt a mérési paraméterek is képesek befolyásolni, de a megfelelő mintaelőkészítés nélkülözhetetlen. Az első lépés a diszperzió stabilitásának biztosítása, amely azt jelenti, hogy a vizsgálat időtartama alatt számottevő mértékben nem következik be a részecskék összetapadása és ülepedése. Amennyiben ezek a folyamatok előrehaladottak, akkor az individuális részecskékre vonatkozó információ nem szerezhető meg, mivel az összetapadt részecskék jelei az aggregátum teljes térfogatától származnak. Az aggregáció okozta méretnövekedés törvényszerűen a gravitációs erő hatására bekövetkező ülepedést is elősegíti. Ennek eredménye, hogy a diszperzió belül részecskekoncentráció gradiens

alakul ki, melynek hatására az idő függvényében változik az ICP-MS berendezésbe felszívott részecskék koncentrációja. Az irodalmi részben már kitértem a stabilizációs lehetőségekre (3.3. fejezet).

Természetesen a kolloidkémia irodalmában számos alkalmas stabilizálószer fellelhető, de az spICP-MS módszer szempontjából a stabilizáló hatás eredményességén túl két további kritériumnak is meg kell felelnie a választott vegyszernek. Az első azzal van összefüggésben, hogy az optimálisan vizsgálható részecskekoncentráció rendkívül alacsony ( $<10000 \text{ mL}^{-1}$ ), ezért a mintaelőkészítés során gyakran több nagyságrendes hígítások alkalmazására van szükség, így fontos, hogy a hígítás során ne csökkenjen a stabilitás mértéke. Ez a hatás leginkább sztérikus vagy elektrosztérikus elven működő stabilizálószerekkel érhető el. Ezek a részecske felületéhez kötődő nagymolekulák változatos anyagi minőségben állnak rendelkezésre, melyek közül az említett második kritérium alapján célszerű megválasztani a legalkalmasabbat. Ezen kívül az ICP-MS módszer mérések spektrális interferenciái is figyelembe veendőek, amelyek a háttérjel növekedését okozhatják. A lehetséges stabilizálószerek irodalmának áttekintését követően és a fent említett megfontolások alapján elkerültem a kén és foszfor tartalmú stabilizálószereket. A fentiek figyelembevételével a fém részecskék esetén a legjobb választást a nátrium-citrát és a tanninsav jelenti. A felületi -OH csoportokat tartalmazó fém-oxid részecskéknél ezek nem nyújtanak hatékony megoldást, valamint szem előtt kell tartani, hogy ezek a vegyületek a részecskék oldódásra való képessége fokozottabb alacsony pH-n. Döntésem ebben az esetben a kis koncentrációban is hatékony poliakrilsavra (PAA) esett [91].

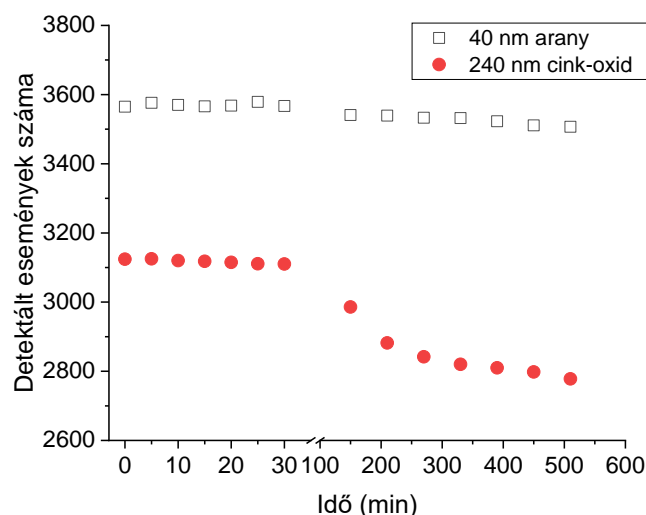
A kísérletekhez szükséges fém-oxid részecskék adalékolatlan por formában álltak rendelkezésemre. Az irodalmi részben leírt módon (3.3 fejezet) vizes diszperziót készítettem ezekből, majd a minta két ultrahangos kezelése között PAA oldat ( $0,1 \text{ mmol/g}$ ) hozzáadásával végeztem el a stabilizáló molekulák felszínre való kötését. A bemért por tömege és a részecskék átlagos mérete alapján számolással megbecsültem az előállított diszperzió koncentrációját ( $\sim 10^{14}\text{-}10^{16} \text{ mL}^{-1}$ ), majd különböző PAA mennyiségek mellett vizsgáltam a diszperzió stabilitásának alakulását. Az arany és ezüst részecskék stabilizálása már a szintézis során megtörtént. Mivel az előállított standardok koncentrációja  $10^{12}\text{-}10^{13} \text{ mL}^{-1}$  volt, ezért a 7-8 nagyságrendes hígítást követően szükségesnek ítéltam a stabilitás ellenőrzését ezekben az esetekben is. Erre a célra UV-látható spektroszkópiás technikával monitoroztam az abszorbancia változását a részecskék anyagi minőségére jellemző plazmonrezonancia hullámhosszán, valamint

spICP-MS módszerrel a mértem a detektálható részecskék számának alakulását az idő függvényében. A fém részecskéket tartamazó mintákra csak az utóbb említett módszert használtam, mivel az spICP-MS optimális koncentráció tartományában már nem kaptam megbízható intenzitású abszorbancia értékeket. A stabilizálószer nélküli fém-oxid mintákra mért abszorbancia minden esetben csökkenést mutatott a teszt időtartama alatt (30 perc). A jelenséget a részecskék összetapadását követő méretnövekedés okozza, amely a fényszórás mértékének fokozása mellett a részecskekoncentrációt is csökkenti. Az aggregációt követően a részecskék elmozdulnak a fényútból a küvetta alja irányába, így a vizsgált térfogatban tartózkodó részecskék koncentrációja csökken. 0,1 mmol/g PAA koncentráció mellett az abszorbancia értéke közel állandónak bizonyult, amely a diszperzió stabilitását jelzi (19. ábra).



**19. ábra.** Különböző nanorészecske diszperziók hematit ( $d=96$  nm) (a), a cink-oxid (240 nm), (b) és a króm-oxid (90 nm) (c) stabilitásának vizsgálata UV-Vis spektrometriás módszerrel ( $\sim 10^9$  mL<sup>-1</sup>)

Az UV-Vis spektroszkópai vizsgálatokat követően már csak a stabilizálószerrel kezelt mintákat vettem alá spICP-MS teszteknek, mivel szerettem volna elkerülni többek között annak a veszélyét, hogy az összetapadó részecskék eltömítsék a porlasztó furatát. A mintákat az spICP-MS irodalomban fellelhető részecskekoncentráció adatok és előkísérleteim eredményei alapján meghígítottam, ultrahangos kezelés alkalmazásával az egyes lépések között. Ezután fél órán keresztül 5 percenként, egy 8 órás intervallumon belül pedig óránként mértem a detektálható részecskék számát (20. ábra).



**20. ábra.** A tanninsavval és poliakrilsavval stabilizált 40 nm arany és a 240 nm cink-oxid részecskéket tartalmazó diszperzió stabilitásának ellenőrzése 8 órán keresztül az spICP-MS módszerrel mért eseményszámok monitorozásával

Az eredmények kiértékelését követően arra jutottam, hogy a diszperziók a stabilizálást követően hozzávetőleg 45 percig át stabilnak tekinthetők, de ez az időtartam függ a részecskemérettől. Ennek megfelelően a legnagyobb eltérést a 240 nm átmérőjű ZnO nanorészecskék mutatták mindkét vizsgálati módszer esetén, mivel a nagy méretükből adódóan a természetes ülepedés nem kerülhető el teljesen a stabilizálószer használatával sem. A minta stabilitásának felfrissítésére kiválóan alkalmasnak bizonyult az ultrahangos kezelés, amelyet Laborda is javasolt [66, 92]. Azonban anyagi minőségtől függően ennek időtartama nem haladhatja meg az 5-10 percet, mivel hosszabb idő alkalmazása a részecskék széttöredezését és részleges oldódását okozhatja. Tapasztalataim szerint például a 60 nm-es részecskéket tartalmazó arany diszperzió 30 perces ultrahangos kezelése a háttérjel 15%-os intenzitásnövekedését okozta, amellyel arányos módon a részecskecsúcs pozíciója is változott.

### 5.2.2. Oldatok és diszperziók porlasztása pneumatikus porlasztóval

A vizes diszperziók műszerbe juttatása az spICP-MS módszer alkalmazásakor többnyire pneumatikus porlasztókkal történik. Ezek a mintabeviteli eszközök az atomspektroszkópiában rutinszerűen alkalmazottak oldatok bevitelére az eszközök megbízható működése és egyszerű alkalmazhatósága miatt. A pneumatikus porlasztók számos típusát fejlesztették ki. A kialakítás és működési elv tekintetében legelterjedtebbek a (mikro)koncentrikus, a keresztáramú és a V-vájtú porlasztók.



Működésük és az ezt befolyásoló paramétereket már az 1950-es évektől kezdődően feltérképezték [93-95]. A pneumatikus porlasztók működését általában az alkalmazott gázáram, a minta viszkozitása, felületi feszültsége és sűrűsége határozza meg. A kapcsolatot Nukiyama és Tanasawa egyenlete írja le [96]:

$$D = (585/V) \times (\sigma/\rho)^{0,5} + 597 \times (\eta/(\sigma \times \rho)^{0,5})^{0,45} \times (10^3 \times Q_l/Q_g)^{1,5}$$

ahol  $D$  a keletkezett csepp átmérője [ $\mu\text{m}$ ],  $V$  a kiáramló porlasztógáz és a folyadék áramlási sebességének különbsége [ $\text{m} \times \text{s}^{-1}$ ],  $\sigma$  a minta felületi feszültsége [ $\text{dyn} \times \text{cm}^{-1}$ ]  $\rho$  a sűrűség [ $\text{g} \times \text{cm}^{-3}$ ],  $\eta$  a viszkozitás [ $\text{dyn} \times \text{s} \times \text{cm}^{-2}$ ],  $Q_l$  és  $Q_g$  a folyadék és a porlasztógáz térfogati árama [ $\text{cm}^3 \times \text{s}^{-1}$ ]. Ezeket az összefüggéseket minden esetben oldatok vizsgálatával ismerték fel, a diszperziók (főként nanodiszperziók) porlasztási tulajdonságainak vizsgálatával azonban nem foglalkoztak az irodalomban részletesen, leginkább talán azért, mivel a kolloid oldatok elemanalitikája csak az utóbbi időben kezdett egyre gyakoribb analitikai feladattá válni. Az irodalomban csak néhány, orvosi alkalmazással kapcsolatos példa lelhető fel, amelyek inhalátorok működésének jellemzésére szolgálnak [97, 98]. Az atomspektroszkópiai irodalom általában úgy tekinti, hogy a szubmikronos részecskék porlasztása lényegében a valódi oldatok porlasztásához hasonlítható, abból a feltevésből kiindulva, hogy *a)* a részecskék kisebbek, mint az előállított primer aeroszol cseppek jellemző mérete (kb. 5-10  $\mu\text{m}$ ), és *b)* az ICP plazma könnyedén lebontja ezeket a részecskéket.

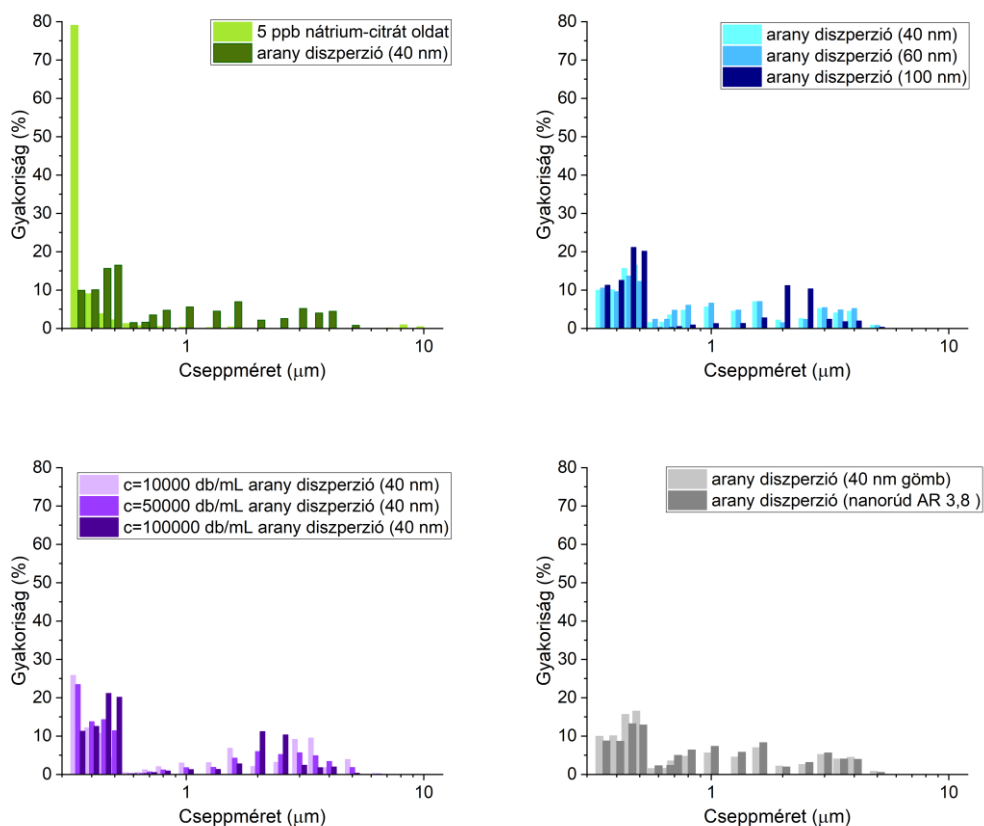
Mindezek ellenére indokoltnak látszik feltételezni, hogy bizonyos mértékű különbségek fennállhatnak a valódi oldatokból és a nanorészecske diszperziókból pneumatikus porlasztóval előállított aeroszolak tulajdonságai között. Feltételezhető például, hogy a nagyobb nanorészecskék, vagy a nem gömb alakú nanorészecskék (főként a nagy méretarányú, tűszerű részecskék), illetve a stabilizálószer okozhatnak nehézségeket

Az aeroszol jellemezők vizsgálata céljából oldatokat és diszperziókat készítettem az spICP-MS méréseknél szokásos koncentráció tartományban különböző méretű és alakú arany nanorészecskékből, stabilizálószerekből. Vizsgáltam ezen folyadékminták sűrűségét, viszkozitását és felületi feszültségét, valamint a méréseim többségében használt ICP-MS spektrométer MicroMist pneumatikus porlasztója és hűtött Scott ködkamra eszközökből álló mintabeviteli rendszer által előállított aeroszolak cseppméreteloszlását.

A mérési adatok a várakozásnak megfelelően azt mutatták, hogy a valódi oldatok sűrűség és viszkozitás értékeihez képest nincs számottevő eltérés abban az esetben, amikor a nanorészecskék és a stabilizátor is jelen van a mintában, azonban a felületi feszültségben számottevő különbségek mutatkoznak (sűrűség: 0,9904-0,9905 g/cm<sup>3</sup>, felületi feszültség: 30,0-72,0 mN/m, viszkozitás: 0,894-0,895 mPAs). A kapott értékekkel és a Nukiyama és Tanasawa egyenlet szerint a diszperziók porlasztása 40-50%-kal nagyobb méretű cseppeket generál, mint oldatok esetén.

Az oldat porlasztásával előállított cseppek méreteloszlása heterogén a pneumatikus porlasztók alkalmazásával, ezért az úgynevezett primer aeroszol még nem alkalmas analitikai célokra. Ennek javítására szolgál a ködkamra, amely eltávolítja az 5 µm-nél nagyobb átmérőjű cseppeket, így csökkentve a méreteloszlási görbe szélességét. A nagyobb cseppek eliminálásával csökkenthető az ionforrás hőmérsékletének csökkenése, ingadozása.

A 21. ábra az itt vizsgált folyadékminták porlasztásával nyert cseppméret-eloszlásokat hasonlítja össze, néhány kiemelt kísérleti eredmény bemutatásával.



**21. ábra.** A koncentrikus kialakítású pneumatikus porlasztóval előállított cseppméret-eloszlások oldat (5 ppb nátrium-citrát oldat) és különböző (40-60-100 nm Au gömb NR,  $c=10^4$ - $10^5$  mL<sup>-1</sup>, Au nanorúd AR 3,8) diszperziók esetén

A lehetséges stabilizálószerkezetek oldatából (a 21. ábrán a nátrium-citrát példája látható) keletkező aeroszol cseppméret-eloszlás egyetlen csúcsot ad, ami keskeny és alacsony maximummal jellemezhető (300-400 nm). Ezzel szemben a diszperziók porlasztásakor kapott aeroszol cseppek sokkal szélesebb tartományba eső méretűek (a legnagyobb cseppek kb. 5  $\mu$ m-esek). A Nukiyama-Tanasawa becsléssel összhangban tehát a cseppek mérete növekedett, de még a vártnál is nagyobb mértékben. Az eloszlásprofilban jellemzően 2-3 csúcs figyelhető meg. A kisebb átmérőhöz a folyadékközegből képződő cseppek rendelhetők, míg a nagyobbak véletlenszerűen akár több részecskét is tartalmazhatnak. A cseppek maximális méretét (4-5  $\mu$ m) a ködkamra szabályzó hatása korlátozza.

A különböző átmérőjű (40-100 nm) és koncentrációjú (az spICP-MS mérés technika szempontjából hasznos tartományon belül) gömb részecskéket tartalmazó minták ( $c=5 \times 10^4 \text{ mL}^{-1}$ ) méret-eloszlásprofiljai között nincs számottevő különbség. Nagymértékű hasonlóság figyelhető meg a nagyobb koncentrációjú 40 nm-es arany diszperzióból és a kisebb koncentrációjú 100 nm-es részecskék mintájából keletkező cseppméret-eloszlások között is. Ennek valószínű oka az, hogy a felületi feszültség értékben csupán 5% különbség adódik.

Fontosnak ítéltém megvizsgálni azt is, hogy van-e különbség a porlasztó működésében a különböző alakú részecskéket tartalmazó diszperziók porlasztásakor, mivel a térfogat meghatározáshoz referenciaként leggyakrabban gömb alakú részecske-standardok használatosak, de a mérendő minta ezzel szemben változatos alakú részecskéket is tartalmazhat. Az összehasonlításhoz a gömbökön kívül különböző méretarányú (AR) rúd standardok porlasztását végeztem el. A felületi feszültség értékeket tekintve itt sem volt várható számottevő eltérés, amelyet az aeroszol adatok is alátámasztanak.

Összefoglalóan tehát eredményeim alapján bár a cseppméreteloszlás megváltozik nanodiszperziók porlasztásakor, azonban az spICP-MS mérések tartományában sem a nanorészecskék koncentrációja, sem alakja vagy mérete nem befolyásolja számottevően az aeroszol jellemzőket, így összehasonlító mérések (pl. különböző diszperziók között, akár kalibráció céljából) várhatóan eredményesen elvégezhetők. Mivel azonban a valódi oldatok és nanodiszperziók aeroszol cseppmérete között számottevő különbség mutatkozott, nanodiszperziók mennyiségi ICP-MS mérései valódi oldatokkal történő kalibrációval várhatóan nem végezhetők el pontosan. Ez utóbbi megállapítást azért tartom fontosnak, mivel az irodalomban rendszeresen lehet validálás nélküli ilyen mérésekkel találkozni.

### *5.2.3. A részecskekoncentráció és az integrációs idő hatása*

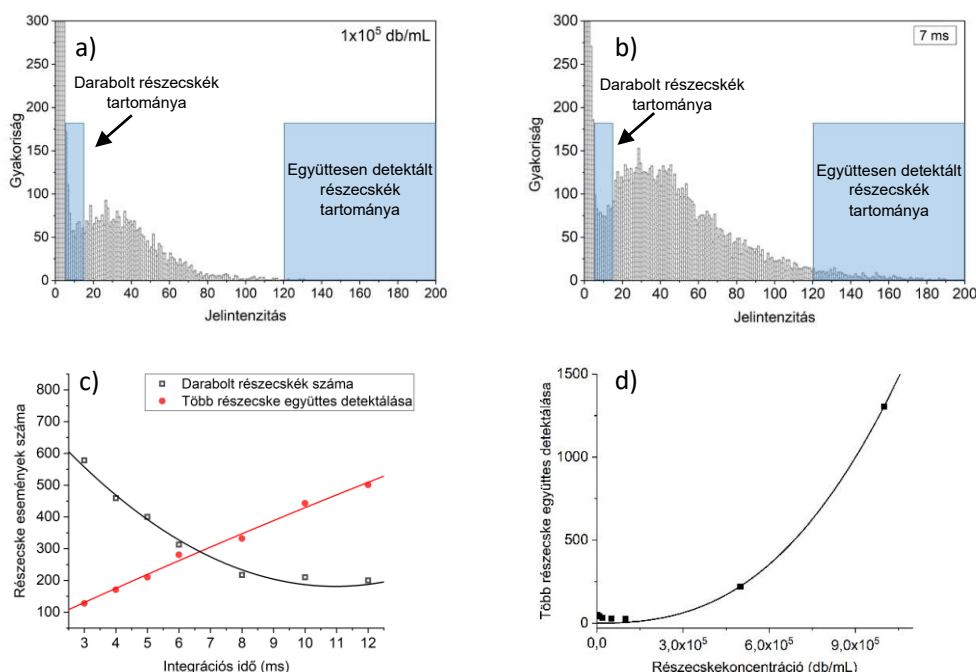
Az ICP-MS műszerbe porlasztott diszperzió cseppek a részecskék koncentrációjától függő mennyiségben tartalmaznak véletlenszerűen nanorészecskéket, így tehát a plazmába jutnak olyan cseppek is, amelyek „üresek” illetve egy vagy több részecskét is magukban foglalnak. Ezek aránya egymáshoz viszonyítva a részecskék koncentrációjának változtatásával változik.

Az spICP-MS módszer szempontjából az üres cseppek az oldott anyag tartalomról, míg az egy-egy részecskét tartalmazó cseppek által szolgáltatott jelek a részecskékről hordoznak hasznos információt. A több részecskét szállító cseppekben a lebomlást követően a képződő ionfelhők jelei könnyedén összeolvadnak, amely egy nagyobb méretű részecske jelenlétét sejteti. Ennek elkerülése az alkalmazott részecske koncentráció és integrációs idő összehangolásával lehetséges. Az integrációs idő növekedésével a több részecske együttes detektálásának valószínűsége is nő. Az irodalomban Laborda több példán keresztül is bemutatta, hogy magas részecskekoncentráció mellett a hisztogramon több részecskecsúcs jelenik meg a koncentráció és az integrációs idő növelésének hatására [66] - az első csúcs mediánjához rendelhető jelintenzitás kétszeresénél, majd háromszorosánál jelennek meg az új maximumok. Eközben ezzel arányosan a háttérhez és az egy részecskéhez rendelhető intenzitások gyakorisága csökken.

A tapasztalatok alapján mindkét paraméterre egyértelműen adódik egy optimális tartomány, amelyen belül az ionfelhők egymástól függetlenül detektálhatók. A tartomány alsó határát az integrációs időt illetően a részecskéből képződő ionfelhő véletlenszerű darabolásának bekövetkezése jelenti. Az ionfelhők áthaladási ideje a részecskemérettel összefüggésben van, jellemzően 400-800  $\mu$ s. Bár az integrációs idő jellemzően milliszekundumos nagyságrendű, a kísérleti adatok mégis azt támasztják alá, hogy a mérés technika statisztikai jellege miatt az áthaladási idő többszörösére van szükség a részecskék individuális detektálása érdekében. Másképpen: a legmegfelelőbb kondíciót az biztosítja, ha a bepörlasztott cseppek kevesebb, mint 5%-a tartalmaz részecskét. Az irodalomban megtalálhatók a részecskekoncentrációra ( $c=10^3$ - $10^7$  mL<sup>-1</sup>) [64, 66, 99] illetve az integrációs időre (3-10 ms) [3, 79, 100] vonatkozó ajánlott tartományok, de ezeken belül nem foglalkoztak részletesen a paraméterek hatásával a detektált jelekre vonatkozóan.

Kísérleteim során felmértem azokat a jelenségeket, amelyek megjelenése a hisztogramon gyengítheti a módszer teljesítőképességét. Ez a két hatás a részecskék együttes detektálása, illetve a részecskefelhő jeleinek időbeni feldarabolása. A háttércsúcs és a részecskecsúcs közötti szakaszra tehetők a részecskefelhő esetleges darabolódásából származó jelek, amelyek tévesen utalnak kisméretű részecskék jelenlétére. Természetesen azt sem szabad szem elől téveszteni, hogy a mintában jelenlévő jellemző méretnél kisebb részecskék jelei is ezen az intenzitás tartományon szolgáltatnak jelet.

A rendkívül kis részecske koncentrációnál kirajzolódó részecske csúcs jobb oldali lefutását követő nagy beütésszámoknál pedig a több részecske detektálásából származó jelek megjelenése várható a részecskeszám és az integrációs idő növelésével (22/a és 22/b).



**22. ábra.** Az irodalmi adatok alapján optimálisnak ítélt integrációs idő és részecskékonzentráció tartomány vizsgálatának eredménye a darabolt és az együttesen detektált nanorészecskék számának tükrében

Eredményeim alapján a részecskék méretétől (20-240 nm) az optimális integrációs idő nem függ érdemben, ezért lehetőség van arra, hogy az spICP-MS mérések kivitelezéséhez egy jól megválasztott egységes beállítást alkalmazzunk. Az optimális tartományon belül végzett mérések azt mutatták több részecskékonzentráció ( $5 \times 10^3$ - $1 \times 10^5$  mL<sup>-1</sup>) esetén is, (22/c ábra) hogy 7 ms-os integrációs idő alkalmazása mellett következik be egyidejűen a legkevesebb jeldarabolás vagy többszörös detektálás. Az optimális koncentráció tartományt az ismertetett szempontok és a (22/d ábra) bemutatott eredmények szerint szűkítettem, amellyel a kapott hisztogramok pontosabban tükrözik a diszperziót alkotó részecskék méreteloszlását.

A napjainkban a kereskedelmi forgalomban kaphatók olyan ICP-MS berendezések is, amelyek gyors elektronikával rendelkeznek, így mikroszekundumos integrációs idők alkalmazására is képesek. A fejlesztésnek köszönhetően a mérések időfelbontása akár több nagyságrenddel is javulhat a régebbi típusokkal elérhető minimális értékhez (0,1-1 ms) képest. A  $\mu$ s-os felbontás elsősorban kromatográfiás célokra használatos, mint például az elektroforézissel kapcsolt ICP-MS vizsgálatoknál [101]. Emellett az spICP-MS módszer szempontjából értékes információk nyerhetők a nagyfelbontású időprofilból (HR-spICP-MS), ezek alapján lehetőség nyílik a nanorészecskékből képződő ionfelhők kontrollált darabolására. Az adatok kiértékelésével meghatározható a részecskék áthaladási ideje az alkalmazott integrációs idő pontosságával (akár 10-20  $\mu$ s). A nagy időfelbontás egyik meghatározó előnye a vizsgálható dinamikus tartomány kiszélesedése [80, 102], amely bővíti az spICP-MS technika teljesítőképességét és alkalmazhatóságát. Ennek oka, hogy a milliszekundumos integrációs idő alkalmazásával szemben, nem kell figyelmet fordítani a részecskejelek integrálódásának lehetőségére, így a vizsgálható koncentrációtartomány felső határa kibővül.

A HR-spICP-MS technika további előnye, hogy a háttérjeleket hatékonyan képes elválasztani a részecskék jeleitől, amely azt eredményezi, hogy a nagy oldott anyag tartalommal rendelkező minták is mérhetők. Meg kell említenem emellett, hogy a kis koncentrációk ( $<10^3 \text{ mL}^{-1}$ ) mérésekor az adatok statisztikai megbízhatósága rosszabb, mint a normál időfelbontás alkalmazásával. A kapott adatok kevesebb részecskéről hordoznak információt, a vizsgálat eredménye részletesebb, de kevésbé reprezentatív a minta egészére nézve. A kiemelkedően kis mennyiségű részecsketartalommal rendelkező környezeti minták esetén például ezért a normál időfelbontású mérések előnyösebbek. A nagy időfelbontású üzemmódban detektált részecskejelek integrálásával nyert intenzitások megegyeznek a normál időfelbontással detektált jelekével.

Mivel a HR-spICP-MS mérésekkel nyerhető adatok lehetőséget biztosítanak arra, hogy a módszer további információk meghatározását is lehetővé tegye, ezért a terület irodalma az utóbbi években rohamosan fejlődik [74, 102, 103]. A 10-20  $\mu$ s-os integrációs idejű kísérletek végrehajtásán keresztül vizsgáltam a jelképzés folyamatát különböző alakú és összetételű részecskék esetén. Ezeket az eredményeimet egy későbbi fejezetben teszem közzé.

#### *5.2.4. A mintázási mélység és a plazmateljesítmény hatása*

Az ICP-MS műszerbe juttatott mintakomponensek lebomlásának folyamatát elsősorban a plazmában töltött idő (tartózkodási idő) és az ott uralkodó hőmérséklet határozzák meg. A mintázási mélység (sampling depth, SD) alatt ICP-MS spektroszkópiában a rádiófrekvenciás tekercs felső (a mintázó kónusz felőli) széle és a mintázó kónusz távolságát jelenti. Ez a paraméter értelemszerűen meghatározza a mintakomponensek tartózkodási idejét a plazmában: minél nagyobb a beállított érték, annál több időt töltenek a plazmában a komponensek, vagyis annál hatékonyabb lehet az ionizációjuk. A paraméternek, amely értéke minden műszernél állítható, az oldatminták ICP-MS analízisével foglalkozó irodalom alapján egyértelműen optimuma van, amely értéke a többi mérési beállítástól is függ. Az optimális mintázási mélységet befolyásolja a mért elem ionizációs energiája, diffúziós sebessége, az aeroszol cseppek átlagos mérete, a vivő/porlasztógáz áram sebessége, a minta mátrixa és az alkalmazott RF teljesítmény [81, 104-106].

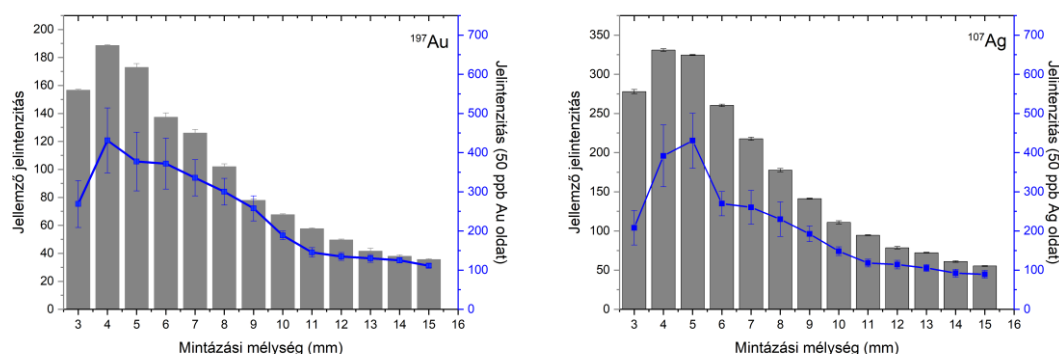
A kísérleti eredmények alapján a nagyobb RF teljesítmény például magasabb plazma hőmérsékletet biztosít, emellett pedig rövidebb tartózkodási idő is elegendő a hatékony termikus bomláshoz és ionizációhoz. Hasonló irányban hat, ha csökken a cseppátmérő (kevesebb oldószert és oldottanyagot kell elpárologtatni a plazmának) és ha csökken a porlasztógáz áramlási sebessége (kissé emelkedik a plazmahőmérséklet). Ezek a körülmények általában növelik a komponensek ionizációfokát, vagyis nagyobb analitikai jelet eredményeznek. A túl hosszú tartózkodási idő (túl nagy SD érték) azonban növeli a diffúzió hatását is. A részecskéből képződő ionfelhő térfogata ugyanis egyre növekszik a plazma analitikai csatornájában előrehaladva a diffúzió hatására. A diffúziósebesség az elem atomtömegével fordítottan arányos, vagyis könnyű elemeknél ennek a hatásnak a jelentősége nagyobb. Mivel az ionextrakció hatékonysága miatt rendkívül fontos az ionfelhő kompaktsága, ezért elméleti megfontolások alapján kisebb atomtömegek esetén várhatóan kisebb mintázási mélység lesz optimális [81]. A helyzetet még tovább bonyolítja, hogy modell számítások eredményei szerint az SD értékének növelése csökkenti a plazma hőmérsékletét a kónusz közelében, ami szintén a jelintenzitás csökkenésével jár [107]. Ho és munkatársai kísérletileg azt is bizonyították, hogy az ionizációs potenciálnál az elem forráspontja nagyobb hatással van az optimális mintázási mélység értékére [108].



A mintázási mélység optimalása oldatminták analízisekor rutinszerűen alkalmazott. Bár több műszeren az optimalás részben automatikusan is megvalósítható, a legtöbb kutató kis mintaszámnál ezt manuálisan végzi, elemenként, mivel így az egyes körülmények hatása külön-külön is kezelhető. Az összetett hangolási protokoll nem csak a maximálisan elérhető jelintenzitásra törekszik, hanem megpróbál robusztus működési feltételeket biztosítani. Így igyekszik minimálisra csökkenteni a jel szórását, a CeO/Ce arányt és az interfész pozicionálását. Figyelembe veendő az is, hogy az oldatos ICP-MS mérések során fontos szempont a minél nagyobb mintaátersztő képesség (minél több elem mérése) és a minél kisebb mátrixhatás (a minták jelentősen eltérő mátrixa miatt). Mivel a mintázási mélység állítása a plazmafáklya motorizált mikropozicionálását igényli (100  $\mu\text{m}$  vagy jobb felbontással), ami egy viszonylag lassú folyamat, ezért nem realisztikus minden elem esetében más SD értéknél mérni. Emiatt általában egy kompromisszumos SD érték mellett mérik az összes mintát. Ez az érték kismértékben gyártófüggő (az ICP-MS műszerek interfészének eltérő kialakítása miatt), azonban jellemzően 8-10 mm [104, 105, 109, 110].

spICP-MS kondíciók mellett, a leggyakrabban alkalmazott kvadrupólus analizátornál egyszerre csak egy elem mérése (monitorozása) lehetséges a nanorészecskékben, a mintamátrix pedig egyszerű a nagy hígítás miatt. Így az elsődleges szempontot a jelintenzitások maximalizálása jelenti, mivel így csökkenthető az elérhető méretkimutatási határ. Ennek jelentősége napjainkban fokozódik, mivel a nanotechnológia egyre kisebb méretű részecskék ( $d < 10 \text{ nm}$ ) alkalmazását helyezi előtérbe [111-113]. Az spICP-MS módszer irodalmában nem találhatók protokollok a paraméterek optimalásra vonatkozóan, ezért általában az oldatos ICP-MS mérésekre megállapított kompromisszumos beállításokkal történik a nanorészecskék karakterizálása is [114-116]. Az egyetlen spICP-MS publikáció, amely a mintázási mélység hatásának modellezésével foglalkozott Ho nevéhez köthető [108], aki Au és Zr nanorészecskékkel foglalkozott.

A fentiek miatt vizsgáltam meg kísérletileg a mintázási mélység hatását az spICP-MS mérési adatokra. Arany és ezüst oldatok és különböző átmérőjű nanorészecskéket tartalmazó vizes diszperziók jeleit vizsgáltam, a paramétert a 3-21 mm tartományban való változtatása mellett. Mivel 15 mm SD érték felett a detektálható jelek intenzitása nem haladta meg a háttérjelekét, ezért az alábbiakban az eredményeket csak a 3-15 mm intervallumra vonatkozóan mutatom be (23. *ábra*)



**23. ábra.** A mintázási mélység hatása arany és ezüst oldatok (kék vonal, koncentráció=50 ppb) és nanorészecskék (40 nm Au illetve 60 nm Ag részecskék,  $5 \cdot 10^4$  /mL részecske koncentráció) spICP-MS jeleire, valamint a jelek ismételhetősége (három párhuzamos mérésből)

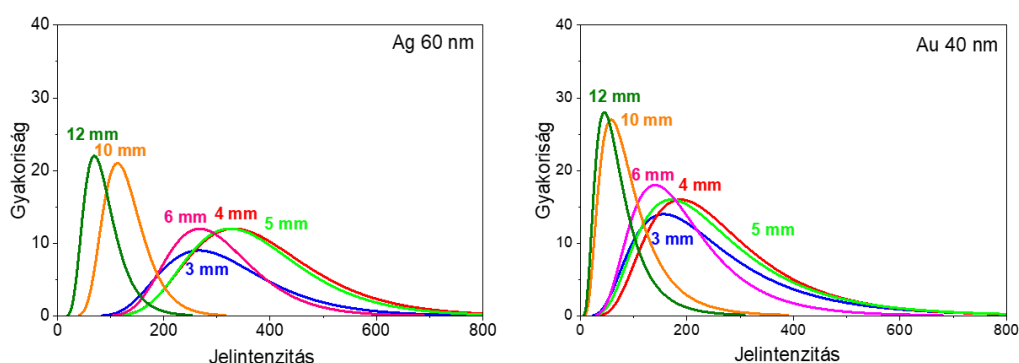
A legnagyobb intenzitású jeleket mindkét elem esetén 4 mm-es mintázási mélységnél detektáltam. A kompromisszumos SD mellett mért intenzitásokhoz képest a meglepően kis SD érték több mint kétszeres (kb. 100%) jelnövekedést jelentett. A mintázási mélység csökkenése nem okozta az ismételhetőség romlását (1-2% RSD%). Összehasonlítás céljából oldatok esetén is elvégeztem a mintázási mélység hatásának vizsgálatát, amely alapján a maximális jelet ezekben az esetekben is 4-5 mm beállításnál tapasztaltam, de itt az adatok szórása számottevően emelkedett (15-20%). Ennek oka az ionok nem optimális áramlása a plazma ezen a szakaszán [65].

Az arany és ezüst részecskék jelei egymáshoz képest nagyon kis viselkedésbeli különbségeket mutattak a mintázási mélység változásának hatására. Az ezüst adatai arra utalnak, hogy a lebomlás gyorsabban megy végbe, mivel 15 mm-es mintázási mélységnél a detektált jelek intenzitása a maximális értékhez képest 14,7%-ra csökken, míg arany esetében ez 20,5%. A kismértékű eltérést az okozza, hogy az ezüst kisebb ionizációs energiával ( $E_{i, Ag} = 7,77$  eV,  $E_{i, Au} = 9,22$  eV) és atomtömeggel ( $^{107}Ag$  és  $^{197}Au$ ) rendelkezik.

A száraz aeroszollokkal (pl. lézerablációs úton előállított vagy mobilizált monodiszperz részecskékkel) végzett ICP-MS vizsgálatok eredményei az irodalomban [81, 117, 118] azt mutatják, hogy a száraz részecskék lebontása számottevően rövidebb időt, így kisebb SD értéket igényel az oldatok esetéhez képest. Saját eredményeim azt mutatják, hogy a nanodiszperziók mérésekor közel azonos SD értékek optimálisak, mint az oldatok esetén. Eredményeimet alátámasztják Ho és társai számításai is [108], miszerint az oldatokra és a diszperziókra azonos mintázási mélység szolgáltatja a maximális jeleket, illetve kisméretű ( $d < 80$  nm) részecskék esetén az ionizációs potenciál és a forráspont nem okoz számottevő különbséget a lebomláshoz szükséges tartózkodási időben.

Nagyobb részecskeméret (pl.  $d > 100$  nm) vizsgálata esetén a kis mintázási mélység nem biztosít elegendő tartózkodási időt, amely érzékenység csökkenést okozhat [108].

Méréseim során azt is megfigyeltem, hogy a mintázási mélység változtatásának hatására nemcsak egyszerűen a részecskék jellemző jelintenzitások, hanem a hisztogram alakja is megváltozik (24. ábra). Nagyobb mintázási mélység alkalmazásakor a detektált jelek a kis beütésszámok felé tolódnak el és a hisztogram alakja keskenyebb, de magasabb lesz. Ezzel szemben alacsony érték használata mellett a hisztogram ellaposodik és a magasabb jelek felé tolódik el.

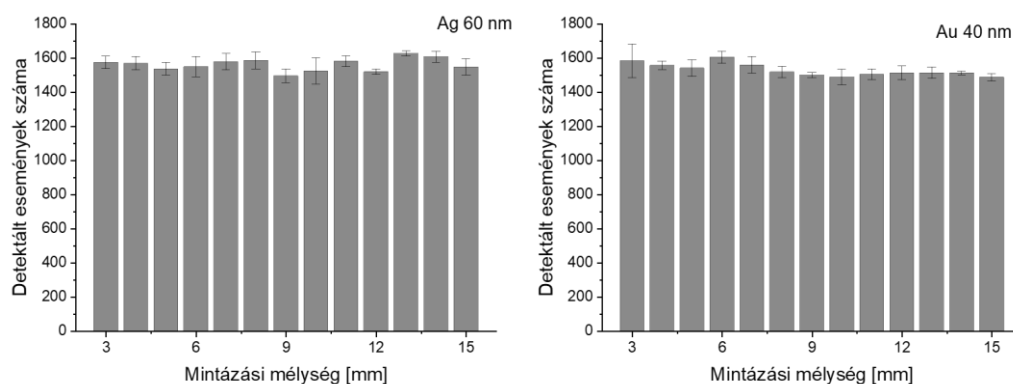


**24. ábra.** A hisztogramok alakjának alakulása a mintázási mélység változásának hatására ezüst (a) és arany (b) diszperziók esetén

A részecskék koncentrációja nyomonkövethető a detektálási események összege révén. Mivel a bejuttatott mintatérfogat minden paraméter változtatás esetén ugyanannyi volt, ezért a detektált részecskék számának alakulását csak a mintázás hatékonyságának mértéke határozza meg. Ennek eredményeként azt kaptam, hogy a detektált részecskeszám közel állandó az SD változtatása mellett (25. ábra), ami azt mutatja, hogy a plazmában megtett út hossza nem befolyásolja jelentősen a nanorészecskék detektálhatóságát 3-15 mm-es tartomány, illetve a vizsgált részecskeméretek esetén. Az enyhe, pár százaléknyi csökkenés valószínűleg amiatt jelentkezik, hogy a növekvő SD értékkel csökken a jelek nagysága, ami a kimutatósi határ alá csökkenti a kisebb részecskék jeleit. A vizsgált modell részecskék detektálási hatékonysága azonban csupán néhány százalékos eltérést mutat a különböző mérési beállítások mellett, amely nem szignifikáns az ismétlésekből adódó szórás ismeretében (1-5 RSD%). Lényegében ezt sugallja a hisztogramok átalakulása is, hiszen a csúcs alatti területek vizuálisan is kevésbé változnak a 25. ábrán.

Az elmondottak alapján könnyen belátható, hogy a mintázási mélység csökkentése (optimalása) révén elérhető kb.

100%-os jelnövekedés arányosan csökkenti a részecskék méretkimutatási határát, ami gömb alakú részecskénél közelítőleg  $\sqrt[3]{2}$  arányú, vagyis kb. 25%-kal javul. A javulás mértéke anyagi minőségtől csak kevésbé függőnek látszik.

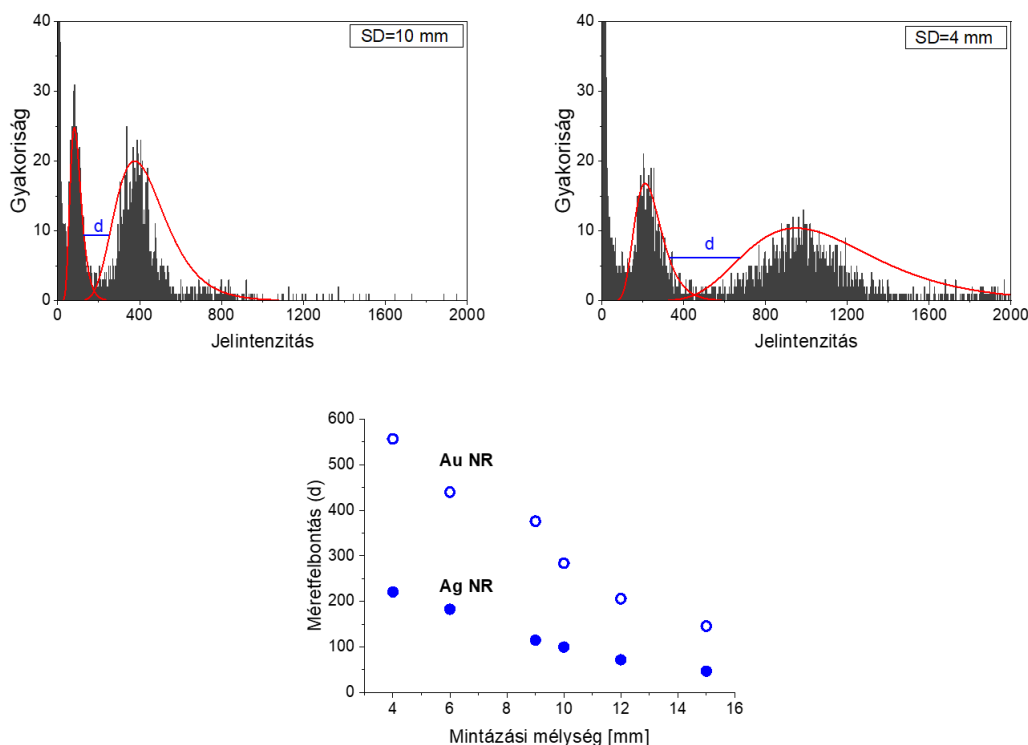


**25. ábra.** A detektált részecskék számának változása a mintázási mélység változtatásának hatására ezüst (a) és arany (b) nanorészecskék esetén

Bemutattam, hogy a mintázási mélység csökkentése jelentősen megnöveli a részecskecsúcsok szélességét, ami a különböző méretű részecskéktől származó jelek összeolvadását eredményezheti. Ez egyértelműen kedvezőtlen lehet a mérések méretfelbontására nézve. Ennek hatását két jellemző részecskeméretet tartalmazó kevert diszperziók esetében, Au és Ag részecskékre is megvizsgáltam. A (méret)felbontás jellemzésére a  $d$  jelölést vezettem be, mivel ebben a helyzetben a nagymértékben szimmetrikus csúcsokra definiált, klasszikus  $R = M/\Delta M$  tömegspektroszkópiás meghatározást [119] nem lehet közvetlenül használni, hiszen az spICP-MS hisztogramok részecskecsúcsai aszimmetrikusak, lognormális alakúak. A  $d$  értéket a két szomszédos csúcsra illesztett lognormális görbe félértékei közötti vízszintes távolság alapján definiáltam:

$$d = M_{HI} - M_{LO} - RPWHM_{LO} - LPWHM_{HI}$$

ahol az  $M_{HI}$  és az  $M_{LO}$  a részecskecsúcsokra jellemző beütésszámok (a jelcsúcsok móduszai), míg az  $LPWHM_{HI}$  és az  $RPWHM_{LO}$  a kisebb részecske csúcs jobb oldalának és a nagyobb méretű részecskéhez tartozó csúcs bal oldalának távolsága a félérték magasságában. Az utóbbi két paramétert a csúcsok aszimmetriájának figyelembe-vételére kellett bevezetni. Az általam választott felbontás korrekt módon tükrözi a csúcsok elkülönülését (26/a és b ábra.). A 60 és 100 nm-es részecskékből készített keverék nanodiszperzió és a fent leírt számítás segítségével megállapított méretfelbontás monoton növekedést mutat a mintázási mélység csökkenésével (26/c ábra.).

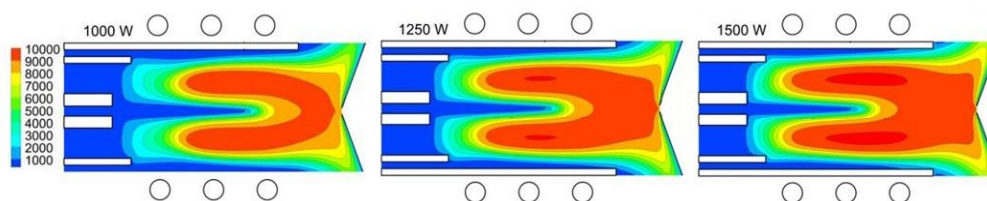


**26. ábra.** Egy kevert (60 nm és 100 nm jellemző méretű) ezüst nanorészecskéket tartalmazó diszperzióban rögzített spICP-MS hisztogramok az *a*) kompromisszumos (10 mm) és *b*) optimált (4 mm) mintázási mélység mellett. A *c*) ábra a méretfelbontásra jellemzésére bevezetett  $d$  érték alakulását mutatja a mintázási mélység függvényében.

Ez a megfigyelés egyértelműen alátámasztja azt, hogy egy alacsonyabb érték beállítása, pl. 4 mm, nem csak a kimutatási határ szempontjából okoz előnyös változásokat, hanem a méretfelbontás szempontjából is javulást eredményez. A két analit esetén nagyon hasonló effektust tapasztaltam, ami arra enged következtetni, hogy a hatás nem elemfüggő.

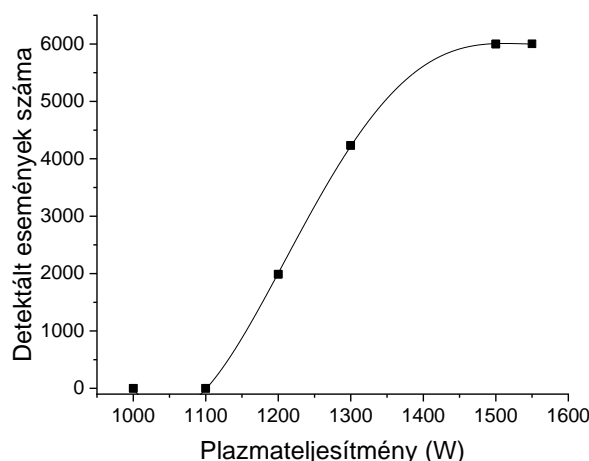
Az alkalmazott plazmateljesítmény értéke a plazma hőmérsékletére hat, amely közvetlenül befolyásolja a részecskék lebomlásának sebességét és az ionizáció hatékonyságát. A plazmateljesítmény növelésével ebből fakadóan rövidebb tartózkodási idő is elegendő a részecske lebomlásához, de ezzel együtt egy nagyobb mintázási mélység alkalmazása már az ionfelhő diffúziójával jár együtt a mintázás pillanatában.

Az ICP-MS plazmamodellezési eredményekből [120] ismert, hogyan változik a plazmában a forró zónák mérete, illetve az analitikai csatorna hőprofilja a plazmateljesítmény változtatásának hatására (27. ábra).



**27. ábra.** Modellezéssel kapott plazmahőmérséklet profilok különböző plazmateljesítmény alkalmazása mellett [120]

Eredményeim egyértelműen azt támasztották alá, hogy a plazmateljesítmény növelésével a detektált jelek intenzitás monoton módon növekedett egészen az általam használt ICP-MS berendezéssel elérhető maximális értékig (1550 W). Oldatos ICP-MS mérések kapcsán azonban az irodalmi tapasztalatok alapján ez nem kézenfekvő, hiszen a magas hőmérsékletű plazma nemcsak az atomok gyors lebomlását és diffúzióját segíti elő, de a kettős töltésű ionok számát is nagymértékben képes megnövelni, amely egyértelműen intenzitás csökkenést okoz az adott izotópra nézve, illetve szórásnövekedéssel is jár. A kísérleteket különböző méretű (20, 40, 60, 100 nm) arany és ezüst (40, 60, 100 nm) nanorészecskékkel is elvégeztem a tömegfüggés ellenőrzése érdekében. Érdekes megfigyelést tettem a detektált nanorészecskék számával kapcsolatban a vizsgálat során, miszerint a plazmateljesítmény csökkenésével a detektált események száma is csökkent. A bekövetkező hőmérsékletváltozás a korábban optimálisnak talált kis mintázási mélység alkalmazás mellett nem képes tökéletesen lebontani a nanorészecskéket, ezért a kimutatási határ környéki mérettel rendelkező részecskék jelei a háttérjelbe vesznek az adatkiértékelés során (28. ábra). 1000 W alkalmazása alatt a plazma már nem képes lebontani a 20 nm-nél nagyobb méretű nanorészecskéket. A mérések kivitelezhetőnek bizonyultak 1300 W plazmateljesítmény felett, de 1400-1550 W tartományon már egyértelműen telítésbe hajlott a detektálható részecskék száma, amely azt támasztja alá, hogy a műszerve jutatót részecskék mindegyike megfelelően lebomlott.



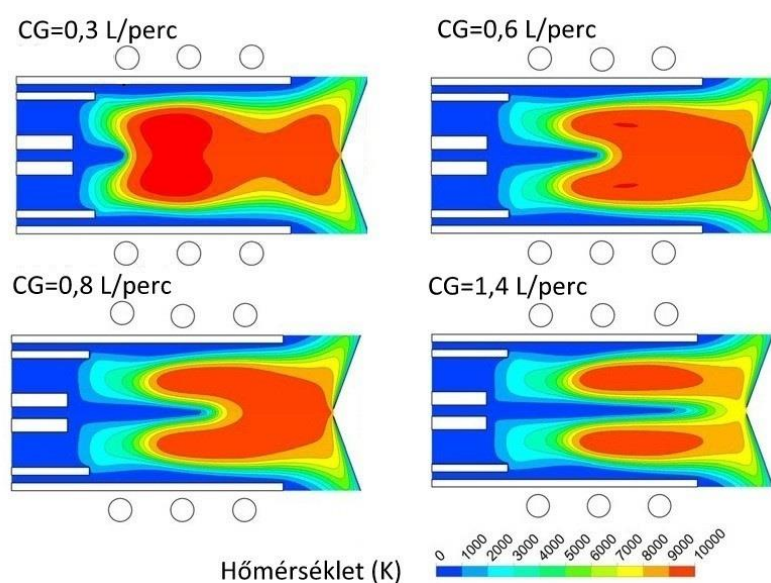
**28. ábra.** A plazmateljesítmény hatására bekövetkező eseményszám változás 40 nm-es arany nanorészecskék vizsgálata esetén (mintázási mélység 4 mm)

Ezzel szemben a kis (1000 W) plazmateljesítmény mellett a nagyobb mintázási mélység (10-14 mm) alkalmazásával sem javítható számottevően a detektálható jelintenzitás és az események száma. Ennek oka lehet, hogy a lassú lebomlással párhuzamosan a diffúziós folyamat is megkezdődik, amely csökkenti az ionfelhő kompaktságát a mintázás pillanatában.

#### 5.2.5. A gázáramlási sebességek hatása

Az ICP-MS berendezésekben az egyik legalapvetőbb jelentőségű gázáramlás a porlasztót működtető porlasztógáz (másképpen vivőgáz) áramlás. Ez a gázáramlás pneumatikus porlasztóknál kettős funkciót tölt be: egyfelől befolyásolja a mintából keletkező cseppek méretét és mennyiségét, ugyanakkor az aeroszol szállítása révén befolyásolja az analit tartózkodási idejét a plazmában, illetve a plazma hőmérsékletre is hatással van. A képződő ionfelhő detektálásával nyerhető jelek intenzitását az iontranszport hatékonyság jelentősen befolyásolja, amely többek között a porlasztógáz (nebulizer gas, NG), ami pneumatikus porlasztók esetén egyben a vivőgáz (carrier gas, CG) áramlásának lamináris voltától is függ. Oldatos ICP-MS mérések esetében ezen gázáramlási sebesség hatását kísérletileg már az '80-as, '90-es években is alaposan tanulmányozták [104, 109, 121]. A numerikus módszerek és az elméleti ismeretek fejlődésével azonban a legutóbbi években már lehetőség nyílt az ICP plazmában uralkodó hőmérsékleti és áramlási viszonyok pontos modellezésére is.

Ezen szimulációk például azt mutatják (29. ábra [120]), hogy a porlasztógáz áramlási sebességének növelésével az analitikai csatorna (az injektor csővel szemközti, központi, axiális plazmarész, ahol a mintakomponensek haladnak) hőmérséklete jelentősen csökken; míg 0,8 L/perc érték körül a legmagasabb (kb. 10000 K) hőmérsékletű zóna hossza nagyjából a plazma teljes hosszának mintegy felét teszi ki, addig 1,4 L/perc áramlási sebességnél ennek hossza minimálisra csökken, ami a mintakomponensek részleges lebomlásához és ionizációjához vezet. Természetesen magasabb RF teljesítmények esetén a CG áramlás hűtő hatása kevésbé jelentkezik.

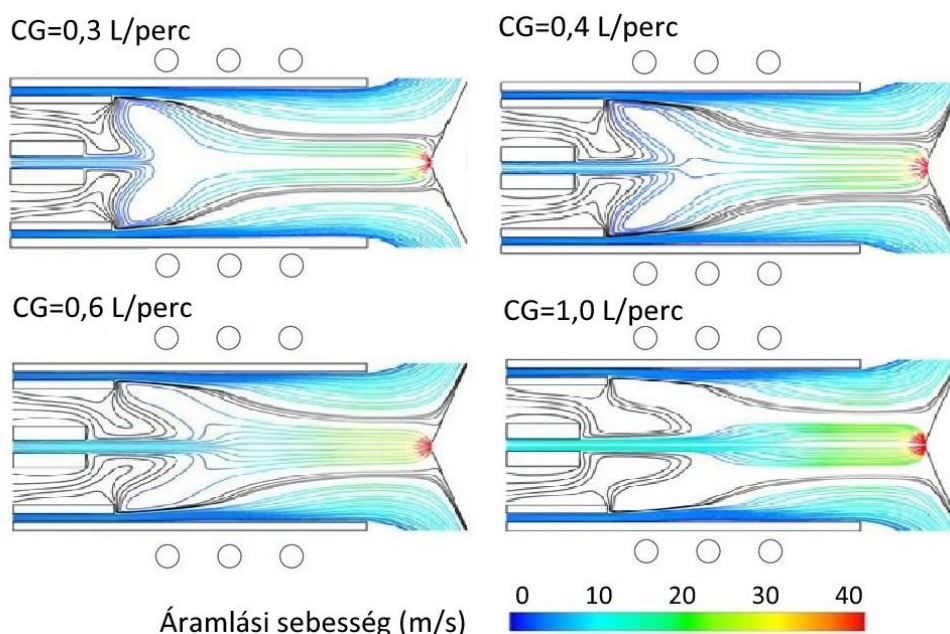


**29. ábra.** Modellezéssel kapott plazmahőmérséklet profilok különböző porlasztógáz áramlási sebességek alkalmazásakor (CG=0,3-1,4 L/perc), állandó plazmateljesítmény (1000 W) mellett [120]

A gázáramlási viszonyok modellezése arra is fényt derített (29. ábra), hogy kis porlasztógáz sebességek esetén (0,3-0,4 L/perc) az analitikai csatorna kiszélesedik és a recirkuláció jön létre, ami miatt a mintakomponensek egy része nem is egyenes vonalban halad az injektorcső és a mintavevő kónusz furata között. Ez részben előnyös, mert így a magasabb hőmérsékletű zónákba is eljut az anyag egy része, azonban így jelbefolyásoló tényezőként megjelenik a többi gázáramlás (közbülső és plazmagáz) sebességének relatív hatása is, illetve az ionfelhő mérete megnő, a jel időben megnyúlik. A paraméter értékének növelésével (0,6-0,8 L/min) a cirkuláció mértéke csökken. 1 L/perc felett a minta egyenes vonalban halad át a plazmán, amely az iontranszport szempontjából a legelőnyösebb.

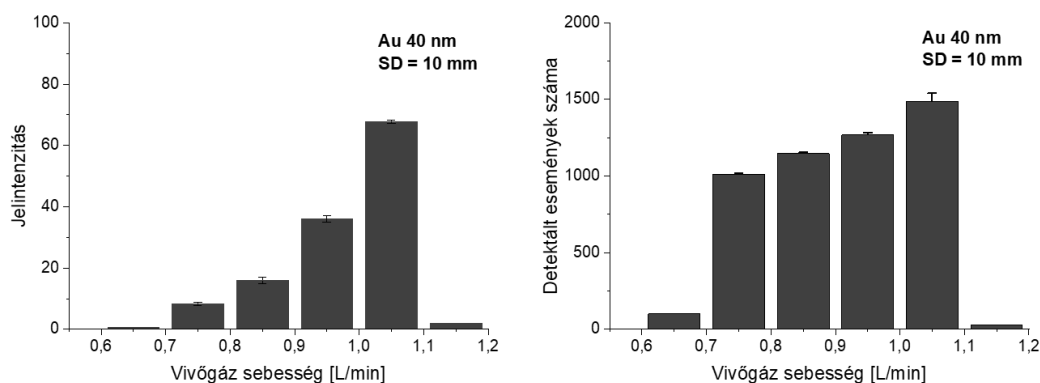


Ezt a megfigyelést támasztják alá Gamez eredményei is [122], miszerint az áramlási viszonyok a központi csatornában 1 L/perc CG érték esetén optimálisak. A 29. és 30. ábrákon bemutatott modellezési eredmények összességében azt sugallják, hogy a nagyon extrém CG értékek nem előnyösek a jelképzés szempontjából.



**30. ábra.** Modellezéssel kapott áramlási profilok a plazmában különböző porlasztógáz sebességek alkalmazásakor (CG=0,6 és 1,0 L/perc), állandó plazmateljesítmény (1000 W) mellett. A vonalak színe a gázáramlási sebességet, míg iránya az áramlás irányát mutatja [120]

Munkám során a porlasztógáz hatását az spICP-MS nanorészecskék jelintenzitására és detektálható számára vonatkozóan arany és ezüst részecskéken, rögzített SD érték (10 mm) mellett vizsgáltam. A CG áramlási sebességet 0,45 és 1,35 L/perc között változtattam. Amint az a 31. ábrán látható, azt tapasztaltam, hogy mind a jel nagyság, mind a detektált események száma erősen nő a CG növekedésével, 0,65 L/perctől egészen kb. 1 L/perc értékig. Ennek valószínűleg az a magyarázata, hogy a plazma hőmérséklete az analitikai csatornában magas, így a részecskék gyors lebomlását követően a diffúzió mértéke határozza meg a mintavétel hatékonyságát, így a jel nagyságot. Az optimális gázáramlási sebesség felett a jel intenzitása és így a detektálási események száma is drasztikusan visszaesik. A kísérleteket több részecskeméret esetén (30, 40, 60, 100 nm Au és Ag) is végrehajtottam, amelyek minden esetben egyező optimális értéket mutattak. A bemutatott szórás adatok öt párhuzamos mérés eredményei alapján születtek.



**31. ábra.** A porlasztógáz sebességének hatása a részecskék jeleinek intenzitására és detektált részecskék számára (Arany 40 nm,  $c=5 \times 10^4 \text{ mL}^{-1}$ , integrációs idő= 6 ms, SD=10 mm)

Az spICP-MS módszer szempontjából alapvető fontosságú az optimális részecskekoncentráció biztosítása, amelyet ismeretlen minták esetén csak hígítási sor készítésével lehet elérni. A modern ICP-MS berendezésekbe szerelt aeroszol hígítógáz „opció” lehetőséget kínál a minták koncentrációjának programozott csökkentésére mérés közben. Ezt a technológiát oldatminták esetében azért fejlesztették ki, mert ICP-MS spektroszkópia esetén az összes oldottanyag tartalom értékét a tízed % nagyságrendben kell tartani a mátrixhatások csökkentése érdekében. Az Agilent ICP-MS műszerekben a High Matrix Introduction (HMI) nevet kapta és a gyártó tájékoztatása szerint akár összesen két nagyságrenddel magasabb oldottanyag tartalmú minták (kb. 0,2% helyett akár 20%) közvetlen mérése is lehetségessé válik. Más gyártók berendezéseiben is megtalálható valamilyen, ezzel analóg szerepet betöltő funkció, a különbségek csak az extra gázbevezetés helye és iránya, valamint a funkció elnevezése között mutatkoznak [123, 124]. A HMI gázáram belépésének helyét és működésének gyártó szerinti elvét a 32. ábra mutatja az általam használt Agilent 7700x műszer esetén.



**32. ábra.** A hígítógáz bevezetésének helye az Agilent 7700 x típusú ICP-MS berendezésben

Látható, hogy a HMI gázáram a plazma fáklya előtt kerül bevezetésre, a vivőgáz és a minta áramlásának irányára merőlegesen. A beporlasztott aeroszolminta cseppkoncentrációjának csökkentését éri el és így kisebb mennyiségű aeroszol (kisebb anyagáram) kerül a plazmába elvben jól szabályozható és reprodukálható módon. A száraz és nagy tisztaságú argonnal történő hígítás kiválthatja a valódi hígítást, amely idő és költség hatékony lehet, valamint segít elkerülni a minta elszennyeződését és az esetleges hígítási hibát. Nem könnyíti viszont a töményebb oldatminták (pl. 5-20%) esetén porlasztóra jutó terhelést, ami annak eltömődését, illetve a kapott cseppméret megváltozását okozhatja. A HMI gázáramlási sebesség oldatminták esetén többé-kevésbé használhatónak bizonyul, azonban alkalmazásának hatását az spICP-MS irodalomban korábban még nem vizsgálták, ezért célul tűztem ki a HMI opció nanodiszperzióból keltett aeroszokok online hígítására való alkalmasságának vizsgálatát.

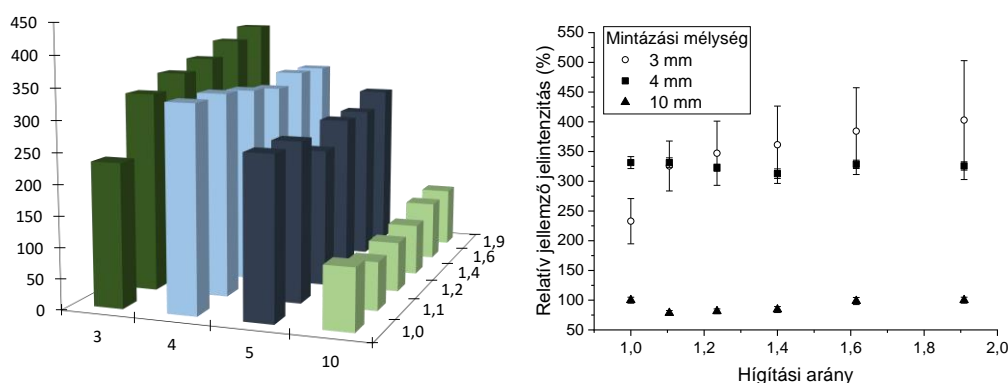
Megfontolandó, hogy ha a mérések során az optimális porlasztógáz áramláshoz egyszerűen hozzáadjuk a HMI gáz áramlást, akkor a teljes gázáram előnytelenül nagy értéket vesz fel, ami az előzőekben leírt módon (a vivőgázáramláshoz hasonlóan) befolyásolja a nanorészecskék plazmabeli tartózkodási idejét és a plazma hőmérsékletét, ami jelcsökkentéshez és a detektálási események számának csökkenéséhez vezet. A hígítást tehát olyan körülmények között célszerű megvalósítani, hogy a porlasztógáz és a HMI gáz összege ne haladja meg a korábban optimálisnak ítélt 1,05 L/perc értéket, amihez a CG sebesség értékét kell a HMI növelésével arányosan csökkenteni (a HMI funkció oldatmintáknál való szoftveres alkalmazása is ezen az elven működik). A CG sebesség értékének csökkentése ugyan befolyásolja a pneumatikus porlasztó aeroszolképzési tulajdonságait is, azonban az irodalom szerint a porlasztógáz sebességének csökkentése a porlasztási hatékonyságot növeli és csökkenti a cseppméretet, ami nem előnytelen [125]. Természetesen ezzel együtt is leszögezendő, hogy akár kvantitatív oldatmintás, akár esetleges spICP-MS méréseknél a HMI gázáramlási sebesség nem nulla értéke mellett csak úgy kapható értelmes analitikai eredmény, ha mind a kalibráló, mind az ismeretlen minták esetén ugyanazon körülményeket alkalmazzuk. Az elért hígítás mértéke a CG + HMI áramlási sebességnek a CG áramlási sebességhez való arányításával számítható.

Bevezetve ezt a *hígítási faktor* paramétert (dilution factor, DF), továbbá a CG+HMI együttes áramlási sebességet 1,05 L/perc értéken rögzítve

$$DF = \frac{CG + HMI}{CG}$$

a DF értéke 1,0 és 1,9 között változtatható. Ez előre vetíti, hogy a tényleges aeroszol hígítás mértéke messze nem éri el a gyártói ígéretek, hiszen mindössze maximum kétszeres aeroszol hígítás érhető el.

Vonatkozó méréseimet arany nanorészecskékkal végeztem el. A hígítás hatását a jelképzésre különböző mintázási mélységek esetén is tanulmányoztam a korábban már bemutatott összefüggések miatt. A HMI gázt a porlasztógázzal kombináltan alkalmazva, a 3 mm-es mintázási mélységnél kismértékű jelintenzitás növekedést figyeltem meg, míg 4 mm-nél ez enyhén csökkenő tendenciát mutatott. 5-10 mm beállítás mellett a jelintenzitás nem változott számottevően. A hígítási arány növelésével minden SD esetén megfigyelhető volt egy maximum, de általánosan igaz, hogy a DF érték emelése jelintenzitás csökkenést okozott (33. ábra).

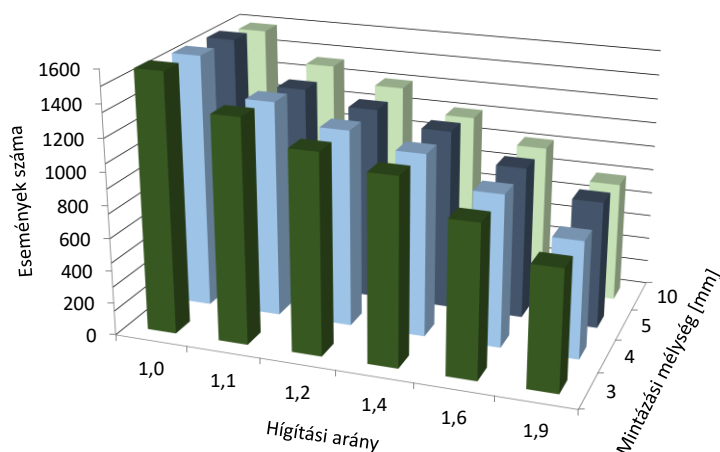


**33. ábra.** Az aeroszol hígítás és a mintázási mélység együttes hatása a részecskejelek intenzitására (a) és szórására (b). Az ábrák relatív intenzitásokat mutatnak be, a kompromisszumos 10 mm mintázási mélységgel kapott eredményhez viszonyítva hígítás nélkül

A 4-10 mm mintázási mélység alkalmazásakor tapasztalható jelintenzitás ingadozás és csökkenés a DF növelésével a porlasztó nem megfelelő működéséből ered. A pneumatikus porlasztók optimális működéséhez ugyanis a 0,8-1,0 L/perces gázáram szükséges, ami esetemben a DF érték növelésével csökken. A jelek negatív változása a HMI bevezetését megvalósító szakasz előnytelen geometriájával is összefüggésben van. A hígítógáz az aeroszol áramlásával merőleges irányban érkezik a műszerbe, amely az analit áramlásának irányát és sebességét is befolyásolja [126].

Spencer megállapításai is azt támasztják alá, hogy a detektálható jelek intenzitását nagymértékben képes csökkenteni, ha a minta áramlásának pozíciója akár csak minimálisan is eltér a központi csatornától [127, 128].

A 3 mm-es mintázási mélység esetén tapasztalt jelnövekedést a csökkenő porlasztógáz hatására létrejövő kisebb cseppek gyorsabb lebomlása okozhatja. A rövid tartózkodási idő elegendő a kisméretű (40 nm Ag) nanorészecskék tökéletes ionizációjára, valamint a plazma tekercshez közeli részén az ionfelhő kompaktságát megőrző egyenesen áramló gázáramok vannak jelen (30. ábra). Nagy DF értéknél azonban a jelek szórása megemelkedik, amely a jelnövekedés ellenére előnytelené teszi a beállítás alkalmazását. Mivel a HMI gáz használatának célja a diszperzió részecsketartalmának csökkentése a mérés ideje alatt, ezért a detektált részecskék számának változását figyeltem meg a DF hatására. Ezeket az adatokat szemlélteti a 34. ábra.



**34. ábra.** Az aeroszol hígítás és a mintázási mélység együttes hatása a detektált részecskék számának alakulására

A 34. ábrán megfigyelhető, hogy a detektált részecskék száma DF növekedésével valóban csökken, tehát valódi aeroszol hígítás valósul meg. A detektálási események számának csökkenése a hígítási aránnyal közel megegyező. Amint az a korábbiak alapján várható volt, a detektálható részecskék számát a mintázási mélység nem befolyásolja.

Megállapítható tehát, hogy a jelintenzitás számottevő csökkenése nélkül kivitelezhető a diszperzió online hígítása a porlasztógáz és a HMI gáz kombinált alkalmazásával. A porlasztó működéséhez minimálisan szükséges gázáram a korábban ismertetett okok miatt korlátozza a DF paraméter maximális értékét, így kétszeres hígításnál nagyobb nem érhető el.

Az spICP-MS módszer szempontjából a több nagyságrenden keresztül kivitelezhető hígítás releváns, így a HMI gázzal megvalósítható koncentráció csökkenés nem váltja ki a tényleges hígítást.

#### *5.2.6. A spektrális zavaró hatások vizsgálata*

Ismeretes, hogy az ICP-MS módszernél néhány elem (izotóp) mérése spektrális interferenciával terhelt, aminek oka izobár izotópok és poliatomos molekulaionok jelenléte [110, 112, 113]. A két, vagy háromatomos molekulaionok elsődleges forrása a plazmát tápláló argon gáz, a környező levegő alkotói (O, N, C, H) és a víz (H, O). Ehhez adódik hozzá az is, hogy a minták közege általában valamilyen erős savat (HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) is tartalmaz, amelyek jelenléte megemeli a Cl, N, S, P koncentrációját is a rendszerben. Mivel a felsorolt elemek koncentrációja több nagyságrenddel meghaladja a mérendő nyomelemek koncentrációját, ezért a zavaró hatás annak ellenére jelentős lehet, hogy a molekulaionok képződésének valószínűsége (gyakorisága) igen csekély. Különösen a könnyebb (82 alatti tömegszámokon mérhető) elemek esetében okoz ez a zavaró hatás problémákat. A zavaró hatás elől elvben ki lehet térni más tömegszámon történő méréssel, ha a mérendő elemnek több izotópja is van, de monoizotópos elemek (pl. <sup>27</sup>Al, <sup>55</sup>Mn, <sup>75</sup>As) esetén erre nincs lehetőség. Hasonlóan súlyos a helyzet azokban az esetekben is, amikor az elemnek több izotópja van ugyan, de ezek közül egyiknek az előfordulási gyakorisága meghatározó (<sup>56</sup>Fe, <sup>52</sup>Cr, <sup>51</sup>V), mivel ilyenkor a más tömegszám választása az érzékenységben jelentős veszteséget okoz. A spektrális zavarás minden esetben folytonosan detektálható, megemelkedett háttérjelet szolgáltat, amely értelemszerűen jelentősen képes megemelni az adott elem kimutatási határát. Ezen zavaró hatások csökkentésére matematikai (korrekciós egyenletek) és technikai megoldásokat (ütközési- és reakciócella) egyaránt kidolgoztak [129, 130].

A spektrális zavarás jelensége a nanorészecskék vizsgálatokor is jelen lehet és könnyen okozhatja a méretkimutatási határ jelentős emelkedését. A jelenséget Degueldre és munkatársai már 2003-ban felismerték, de csökkentésének lehetőségeire nem tértek ki [3] és a kérdéskört azóta sem vizsgálták a szakirodalomban. Elsősorban azért, mert a kezdeti időszakban az spICP-MS közlemények kizárólag szintetikus Au és Ag nanorészecskék mérésének metodológiájára koncentráltak, ezeket a nehezebb elemeket pedig kevésbé érintik a poliatomos spektrális zavarások.

Sajnos az ICP-MS méréseknél elterjedten alkalmazott korrekciós egyenletek módszere az spICP-MS mérés technikánál kvadrupólus analizátor esetén általában nem alkalmazható, ugyanis a korrekciókhoz több tömegszámon is mérést kellene végezni, amire a nanorészecskék rövid áthaladási ideje miatt nincs lehetőség (a tömeganalizátorok átállásához szükséges többszáz  $\mu$ s-os stabilizációs idő is a ront ezen a helyzeten). Mindezek miatt inkább az ütközési vagy reakció cellák alkalmazása merülhet fel lehetőségként.

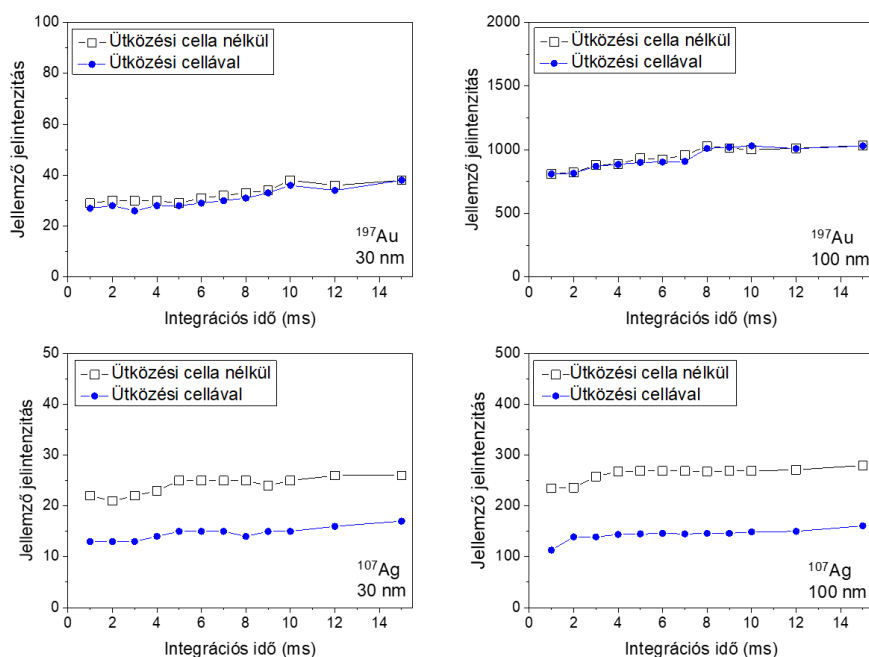
A fentiek miatt célul tűztam ki a nanorészecskék mérésekor fellépő spektrális zavaró hatások és ezek csökkentési lehetőségeinek, korlátainak részletes tanulmányozását a laborunkban működő Agilent 7700x típusú ICP-MS műszerbe szerelt ütközési cella (He KED üzemmód) segítségével. A kísérletek során meg kívántam azt is vizsgálni, hogyan hat az spICP-MS technika teljesítőképességére az ütközési cella használata, ugyanis az a hagyományos ICP-MS mérések során jól észlelhető érzékenység csökkenést okoz, főként a könnyebb izotópok mérésekor [129, 131]. Felmerül annak a lehetősége is, hogy a cellában lejátszódó ütközések esetleg jelentősen megváltoztatják az ionfelhő áthaladási idejét, ami befolyásolhatja az optimális integrációs időket vagy a mért jelek szórását.

A kísérleteket arany és ezüst nanorészecskékkal kezdtem meg, amelyekből kétféle méretet (30 és 100 nm) is vizsgáltam. Ahogyan az 35. ábra mutatja, van némi jelcsökkentő hatása az ütközési cellának az arany ( $^{197}\text{Au}$ ) nanorészecskékre vonatkozóan is, azonban a változás mértéke (1-2%) nem jelentős. A héliummal történő ütközések csak kis befolyással vannak az arany ionok cellán keresztüli transzportjára. Ezüst nanorészecskék esetén ( $^{107}\text{Ag}$ ) ugyanakkor a detektált jelintenzitás már 35-50 %-kal csökkent az ütközési cella bekapcsolásával. Ez gömb alakú részecskék esetében várhatóan mintegy 25% emelkedést okoz a méretkimutatási határban (adatokat lásd később, az 5.3 fejezetben).

Az ábrák összehasonlítása azt is mutatja, hogy a jelek intenzitása minden esetben jóval kisebb ezüstenél, mint aranynál azonos méretű részecskék esetén is. Ennek elsődleges oka az eltérő természetes előfordulási gyakoriságban (51,85%  $^{107}\text{Ag}$ , míg a  $^{197}\text{Au}$  100%) és diffúziós sebességben keresendő. Az azonos méretű Ag és Au nanorészecskékből közel azonos számú atom található a jelentősen eltérő sűrűség ellenére (a rács típus azonos, lapon centrált köbös, és a rácsállandó is igen hasonló, 4,08 Å).

Bár a könnyebben ionizálható ezüst (Ag: 7,57 eV, Au: 9,22 eV ionizációs potenciál) nagyobb ionizációfokot ér el a plazmában, ugyanakkor kisebb atomtömege miatt diffúziója is jóval gyorsabb (a Graham szabály alapján mintegy 35%-kal) [81], emiatt ionfelhője nagyobb lesz, ami a mintázási hatékonyságot csökkenti. Ehhez az effektushoz járul hozzá még az ezüst jelentősen kisebb előfordulási gyakorisága is.

Az ütközési cella hatását az integrációs idő vonatkozásában a 2 - 15 ms tartományban vizsgáltam. A kísérleteket több részecskekoncentráció esetén is elvégeztem. Eredményeim azt mutatták, hogy az integrációs idő növelése hatására ebben a tartományban 15-20%-os jelintenzitás növekedés következik be, amely annak köszönhető, hogy egyre nagyobb valószínűséggel fordulnak elő kettős detektálási események (35. ábra). Az eredményeket tekintve a 6 ms-os integrációs idő az alkalmazott koncentrációk mellett megfelelőnek bizonyul a detektált események számának alakulása tekintetében ütközési cella használata esetén is, ami annak fényében nem meglepő, hogy nagy időfelbontású műszerekkel az ionfelhő áthaladási idejét néhány száz  $\mu$ s-nak határozták meg az irodalomban [80].

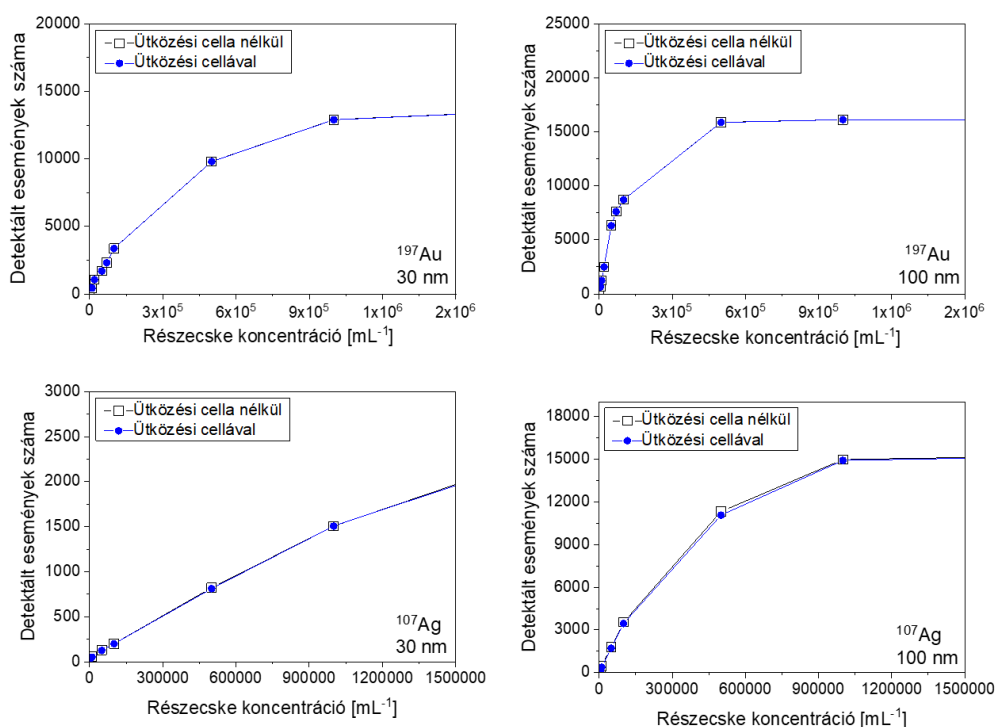


**35. ábra.** A jellemző jelintenzitás változása a mintázási mélység függvényében ütközési cella használatával és anélkül, arany és ezüst nanorészecskéket tartalmazó diszperzió vizsgálata esetén ( $d=30$  és  $100$  nm,  $c = (5 \times 10^4 \text{ mL}^{-1})$ )

Az ütközési cella alkalmazása mellett szükséges megállapítani azt a maximális koncentrációt is, amely mérésekor még nem lapolnak át a részecskéktől származó jelek.

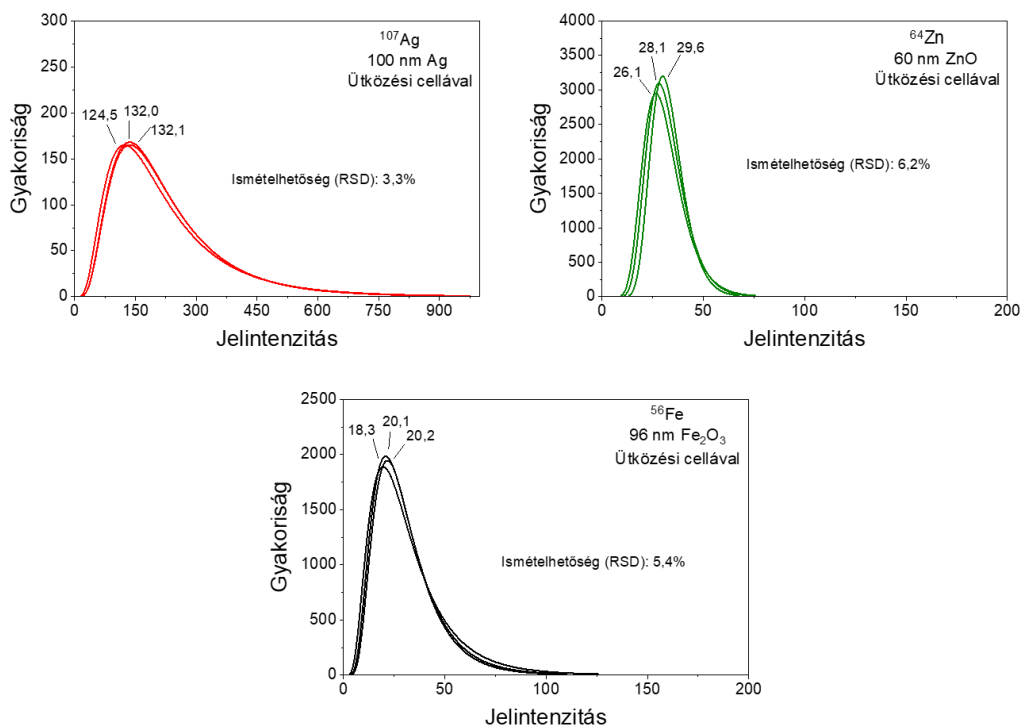


Ahogy az a 36. ábrán látható, a lineáris kapcsolat a detektált események száma és a részecskekoncentráció között minden esetben fennáll a  $10^5 \text{ mL}^{-1}$  érték alatt (integrációs idő 6 ms). Az eredmények alapján nincs számottevő különbség a detektált események száma között az ütközési cella használatával változatlan beállítások mellett. Az 36. ábrán az is megfigyelhető, hogy a 30 nm-es ezüst részecskék esetén kisebb a detektált események száma, mint az várható a 30 nm-es arany diszperzió eredményei alapján. Ennek oka, hogy – amint ezt egy későbbi fejezetben leírom - ez a részecskeméret már az ezüst méretkimutatási határa közelébe esik, ezért itt nem minden részecske kerül detektálásra a mintában. Ebből az okból kifolyólag az ilyen esetekben a maximálisan vizsgálható koncentráció látszólag jóval magasabbnak adódik ( $1 \times 10^6 \text{ mL}^{-1}$ ).



**36. ábra.** A detektált események számának változása a koncentráció függvényében ütközési cella használatával és anélkül, arany és ezüst nanorészecskéket tartalmazó diszperzió vizsgálata esetén  $d=30$  és  $100 \text{ nm}$ ,  $c=5 \times 10^4 \text{ mL}^{-1}$ )

Megvizsgáltam azt is, hogy az ütközési cella használata van-e számottevő hatással az spICP-MS mérések ismételhetőségére. Három különböző összetételű és méretű nanorészecske esetén is elvégeztem az adatgyűjtést azonos körülmények között, három ismétléssel. A hisztogram adatokhoz illeszthető lognormális görbék móduszainak összehasonlítása (37. ábra) azt mutatja, hogy az ismételhetőség meglepően jó (3-6 %) még ütközési cella használata mellett is, amikor a jellemző intenzitások 50 alattiak voltak.



**37. ábra.** Néhány példa az ütközési cellával kivitelezett mérések ismételtetőségére, az ábrák a hisztogramoka illesztett lognormális görbéket mutatják

Miután a fentiek szerint megállapítottam, hogy az ütközési cella nincs számottevő hatással az spICP-MS mérések teljesítőképességére vagy szokásos kísérleti paramétereire, a továbbiakban a speciális, nanodiszperziók mérése során potenciálisan fellépő spektrális zavaró hatásokat tanulmányoztam. A kísérletekhez háromféle, olyan fémeket tartalmazó, oxid típusú nanorészecskét ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , ZnO és  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) választottam modellként, amely elemek oldatos ICP-MS mérése problémás.

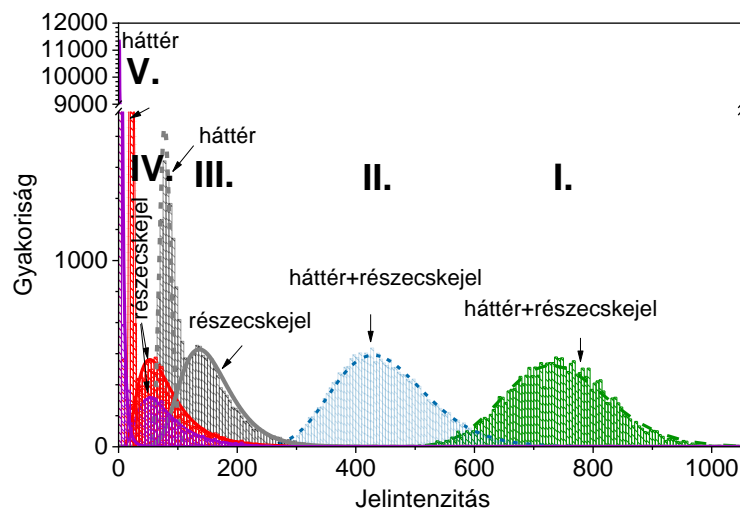
Vizsgálódásaim azt mutatták, hogy nanodiszperziók mérése során a következő forrásból származhatnak jellegzetes spektrális zavaró hatást okozó komponensek:

- Oldott analit
- A minta és a plazma közege
- A szintézis reagensek maradványai és szennyezései
- A stabilizálószer
- Összetett részecskék anyaga

A következőkben ezen forrásokból származó zavaró hatásokat és eliminációs lehetőségeiket ismertetem.

*Az oldott analittól származó zavarás.* Az oldott analit jelenléte minden esetben komoly problémát jelent az spICP-MS mérések során. Forrása általában szintetikus

minták esetében a prekursor maradéka, illetve a részecskék oldódása. A nagyon rossz oldhatóságú részecskék kivételével (pl. Au, Pt, Rh) az oldódás könnyen bekövetkezhet állás közben; a folyamat sebessége nagymértékben függ a minta pH-jától, hőmérsékletétől és koncentrációjától [132, 133]. Az oldott analit az spICP-MS mérés során folytonosan detektálható háttérjelet ad az időfüggő profilon, amely képes elfedni a nanorészecskéktől származó jeleket. Habár a gondos szintézisnek része a nanorészecskék alapos átmosása, könnyen visszamaradhat néhány ppb vagy akár ppm oldat analit. A kereskedelmi forgalomban beszerezhető nanodiszperziókban a gyártók ezt az adatot nagyon ritkán bizonylatolják, aminek az oka többek között éppen az, hogy ez az érték nagyon könnyen változhat a fent említett okok miatt. Még a lézeralblációs szintézissel generált részecskék - amely eljárással köztudottan kiemelkedő tisztaság érhető el a többi szintézis módszerrel szemben - esetén sem mentes a termék ezektől a szennyeződésektől [134]. Az ütközési cella használata természetesen nem javít ezen a helyzeten a működésének elvéből fakadóan. Ezt a problémát a minta hígításával lehet orvosolni, amely ugyan a részecskekoncentráció csökkenését hozza, de ez az spICP-MS módszer alkalmazását nem lehetetleníti el még extrém kis koncentráció esetén sem, legfeljebb a mérési időt kell meghosszabbítani. A zavaró hatást és a hígítás használatát a 38. ábra mutatja be, arany részecskék esetére vonatkozóan. Itt a diszperzióhoz 10 ppb koncentrációban adtam oldott Au tartalmat ( $\text{AuCl}_3$  formájában).



**38. ábra.** A hígítás hatása a hisztogramok alakjára 60 nm-es arany nanorészecskéket és 10 ppb oldott aranyat tartalmazó minta esetén. **I.**  $5 \times 10^5 \text{ mL}^{-1}$  nanorészecske 10 ppb oldott arany jelenlétében (1 csúcs: zöld) **II.**  $2,5 \times 10^5 \text{ mL}^{-1}$  5 ppb oldott arany jelenlétében (1 csúcs: kék), **III.**  $1 \times 10^5 \text{ mL}^{-1}$  2 ppb oldott arany jelenlétében (2 csúcs: szürke), **IV.**  $5 \times 10^4 \text{ mL}^{-1}$  1 ppb oldott arany jelenlétében (2 csúcs: piros) **V.**  $2,5 \times 10^4 \text{ mL}^{-1}$  0,5 ppb oldott arany jelenlétében (2 csúcs: lila) (mérési idő: 100 s, integrációs idő: 6 ms) A hisztogramokon nem történt háttérkorrekció.

Az eredmények alapján elmondható, hogy a 30 nm-es arany standardhoz adagolt 10 ppb arany oldat jele képes elfedni a nanorészecskék jeleit, vagyis nem jelenik meg külön háttércsúcs és részecskecsúcs. Az ezt követően alkalmazott kétszeres hígítás eredményeképpen hasonló képet kapunk. Ebből kifolyólag tehát az 5 ppb-nyi oldottanyag tartalom mellett is a háttérjelbe vesznek a hasznos jelek és megint csak egy, elsősorban a háttérre jellemző csúcs található a hisztogramon. Tehát a kapott hisztogramot alkotó jelek jellemzően a háttérhez rendelhetők (a háttér dominál a részecske jele felett), a csúcs alakja Poisson-eloszlással jellemezhető, közel szimmetrikus. Az ábrán ezek az illesztések jelennek meg. Megfigyelhető, hogy a hígítás a csúcs helyét minden esetben a kisebb jelintenzitások felé mozdítja el, amíg meg nem jelenik a két, egymástól elkülöníthető jelcsúcs (az ábrán a 4x hígítás). Amint egyértelműen elkülönül a háttércsúcs és a részecskecsúcs, a további hígítás már csak az elsőre lesz hatással (piros csúcsok). A csúcsok pozíciójának ismerete már lehetővé teszi a háttérkorrekciót (a második csúcs jeleinek csökkentése a háttérre jellemző értékkel). Amennyiben az első csúcsához rendelhető intenzitások értéke minimálisra csökken, a második csúcs helye (jellemző jelintenzitás) természetesen nem változik a hígítás hatására, mivel azok a diszkrét anyagmennyiségeket képviselő részecskéktől származnak, de a csúcs területe a csökkenő eseményszám miatt arányosan csökken. Természetesen amennyiben a vizsgálandó minta mátrixkoncentrációja nagy, de emellett a részecske koncentráció kicsi (például biológiai vagy környezeti minták), akkor a nagymértékű hígítás miatt az spICP-MS mérés teljes időtartamát jelentősen meg kell hosszabbítani (arányosan a hígítás mértékével) a megfelelő statisztikai megbízhatóság érdekében. Ismeretlen minta karakterizálásakor koncentráció sor készítése ajánlott, melynek első lépése egy vak minta időprofiljának (TRA mód) felvétele, amellyel meghatározható, hogy mi az a minimum jelintenzitás, amely háttérjelként várható az adott izotóp esetében. Ez a jel nagyon kis értéket képvisel, de nem feltétlenül nulla, aminek oka lehet például a poliatomos zavarás. Ezután a diszperzió időprofiljának felvétele következik, majd a kapott hisztogram kiértékelése és a minta további hígítása, amennyiben szükséges, a fent leírtaknak megfelelően. Abban az esetben, ha a hígításokat követően még mindig csak egy csúcs jelenik meg a hisztogramon, melynek alakja szimmetrikus és a jellemző intenzitás megközelíti a vakra mért értéket ( $\pm 10-15\%$ ), akkor a minta nem tartalmaz nanorészecskéket, vagy a méretük nem haladja meg az elemre jellemző kimutatási határt.

*A plazma és a minta közegétől származó zavarás.* Az argonból, az oldószer vagy a levegő komponenseiből kialakuló legjelentősebb mértékű zavarás általában a mérés során nagy

koncentrációban folyamatosan jelenlévő Ar, N, O, H, Cl, S és P atomokból felépülő poliatomos adduktumoknak tudható be. Példaképpen a cink- és króm-oxid, valamint hematit nanorészecskék (ezek fémtartalmának) mérését megnehezítő molekulaionok listáját a 4. táblázat mutatja be.

<b><sup>64</sup>Zn</b>	<sup>32</sup> S <sup>16</sup> O <sup>16</sup> O, <sup>48</sup> Ti <sup>16</sup> O, <sup>31</sup> P <sup>16</sup> O <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H, <sup>48</sup> Ca <sup>16</sup> O, <sup>32</sup> S <sup>32</sup> S, <sup>31</sup> P <sup>16</sup> O <sup>17</sup> O, <sup>36</sup> Ar <sup>14</sup> N <sup>14</sup> N
<b><sup>66</sup>Zn</b>	<sup>50</sup> Ti <sup>16</sup> O, <sup>34</sup> S <sup>16</sup> O <sup>16</sup> O, <sup>33</sup> S <sup>16</sup> O <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H, <sup>32</sup> S <sup>16</sup> O <sup>18</sup> O, <sup>32</sup> S <sup>17</sup> O <sup>17</sup> O, <sup>33</sup> S <sup>16</sup> O <sup>17</sup> O, <sup>32</sup> S <sup>34</sup> S, <sup>33</sup> S <sup>33</sup> S
<b><sup>67</sup>Zn</b>	<sup>35</sup> Cl <sup>16</sup> O <sup>16</sup> O, <sup>33</sup> S <sup>34</sup> S, <sup>34</sup> S <sup>16</sup> O <sup>17</sup> O, <sup>33</sup> S <sup>16</sup> O <sup>18</sup> O, <sup>32</sup> S <sup>17</sup> O <sup>18</sup> O, <sup>32</sup> S <sup>17</sup> O <sup>17</sup> O, <sup>35</sup> Cl <sup>16</sup> O <sup>16</sup> O,
<b><sup>68</sup>Zn</b>	<sup>36</sup> S <sup>16</sup> O <sup>16</sup> O, <sup>34</sup> S <sup>16</sup> O <sup>18</sup> O, <sup>40</sup> Ar <sup>14</sup> N <sup>14</sup> N, <sup>35</sup> Cl <sup>16</sup> O <sup>17</sup> O, <sup>34</sup> S <sup>34</sup> S, <sup>36</sup> Ar <sup>32</sup> S, <sup>34</sup> S <sup>17</sup> O <sup>17</sup> O, <sup>32</sup> S <sup>18</sup> O <sup>18</sup> O
<b><sup>70</sup>Zn</b>	<sup>35</sup> Cl <sup>35</sup> Cl, <sup>40</sup> Ar <sup>14</sup> N <sup>16</sup> O, <sup>35</sup> Cl <sup>17</sup> O <sup>18</sup> O, <sup>37</sup> Cl <sup>16</sup> O <sup>17</sup> O, <sup>34</sup> S <sup>18</sup> O <sup>18</sup> O, <sup>36</sup> S <sup>16</sup> O <sup>18</sup> O, <sup>36</sup> S <sup>17</sup> O <sup>17</sup> O, <sup>36</sup> Ar <sup>34</sup> S
<b><sup>50</sup>Cr</b>	<sup>34</sup> S <sup>16</sup> O, <sup>36</sup> Ar <sup>14</sup> N, <sup>35</sup> Cl <sup>15</sup> N, <sup>32</sup> S <sup>18</sup> O, <sup>33</sup> S <sup>18</sup> O, <sup>33</sup> S <sup>17</sup> O
<b><sup>52</sup>Cr</b>	<sup>35</sup> Cl <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H, <sup>40</sup> Ar <sup>12</sup> C, <sup>36</sup> Ar <sup>16</sup> O, <sup>37</sup> Cl <sup>15</sup> N, <sup>34</sup> Cl <sup>18</sup> O, <sup>36</sup> S <sup>16</sup> O, <sup>38</sup> Ar <sup>14</sup> N, <sup>36</sup> Ar <sup>15</sup> N <sup>1</sup> H, <sup>35</sup> Cl <sup>17</sup> O
<b><sup>53</sup>Cr</b>	<sup>37</sup> Cl <sup>16</sup> O, <sup>38</sup> Ar <sup>15</sup> N, <sup>38</sup> Ar <sup>14</sup> N <sup>1</sup> H, <sup>36</sup> Ar <sup>17</sup> O, <sup>36</sup> Ar <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H, <sup>35</sup> Cl <sup>17</sup> O <sup>1</sup> H, <sup>35</sup> Cl <sup>18</sup> O, <sup>36</sup> S <sup>17</sup> O, <sup>40</sup> Ar <sup>13</sup> C
<b><sup>54</sup>Cr</b>	<sup>37</sup> Cl <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H, <sup>40</sup> Ar <sup>14</sup> N, <sup>38</sup> Ar <sup>15</sup> N <sup>1</sup> H, <sup>36</sup> Ar <sup>18</sup> O, <sup>38</sup> Ar <sup>16</sup> O, <sup>36</sup> Ar <sup>17</sup> O <sup>1</sup> H, <sup>37</sup> Cl <sup>17</sup> O, <sup>19</sup> F <sup>19</sup> F <sup>16</sup> O
<b><sup>54</sup>Fe</b>	<sup>38</sup> Ar <sup>15</sup> NH, <sup>40</sup> Ar <sup>14</sup> N, <sup>36</sup> Ar <sup>18</sup> O, <sup>38</sup> Ar <sup>16</sup> O, <sup>36</sup> Ar <sup>17</sup> OH, <sup>37</sup> Cl <sup>16</sup> OH, <sup>37</sup> Cl <sup>17</sup> O, <sup>36</sup> S <sup>18</sup> O
<b><sup>56</sup>Fe</b>	<sup>40</sup> Ar <sup>15</sup> NH, <sup>38</sup> Ar <sup>18</sup> O, <sup>40</sup> Ar <sup>16</sup> O, <sup>38</sup> Ar <sup>17</sup> OH, <sup>37</sup> Cl <sup>18</sup> OH, <sup>40</sup> Ca <sup>16</sup> O
<b><sup>57</sup>Fe</b>	<sup>40</sup> Ar <sup>17</sup> O, <sup>40</sup> Ar <sup>16</sup> OH, <sup>38</sup> Ar <sup>18</sup> OH, <sup>40</sup> Ca <sup>16</sup> OH

**4. táblázat.** A cink, króm és vas izotópok ICP-MS mérését zavaró legfontosabb többatomos ionok

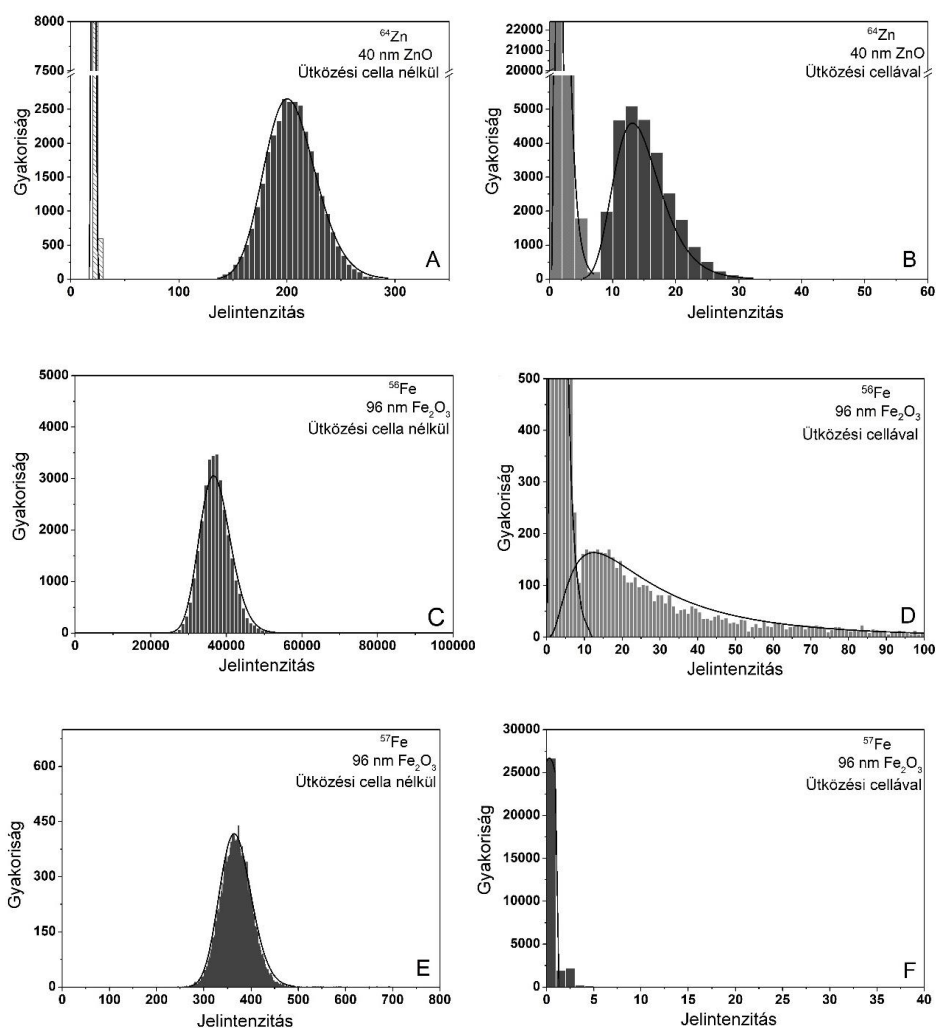
Az ezen poliatomos adduktumok által szolgáltatott jel folyamatosan detektálható, jellemzően nagy intenzitású. Általánosságban elmondható, hogy az ezen specieszek intenzitása akár több nagyságrenddel is meghaladhatja a legkisebb részecskék jeleit, ezért azok elkülönítése nagyon nehéz. A hatás ugyanolyan formában mutatkozik meg a hisztogramon, ahogyan az az oldottanyag tartalom esetében megfigyelhető volt. A hígítás azonban itt hasztalan. A problémát okozó anyagok koncentrációja ilyen módon nem csökkenthető a rendszerben. A háttérjel korrekcióba vétele szintén nem jelent megoldást, mivel a részecskék jele nagy valószínűséggel nem jelenik meg a hisztogramon, elveszik a háttérben. Ezekben az esetekben a hisztogramcsúcs a korábban megismert Poisson statisztikával rendelkezik.

Az egyetlen lehetőség az ütközési cella (vagy reakció cella) alkalmazása, amely csökkenti a molekulaionok mennyiségét a rendszerben. Kivitelezhetőség szempontjából három típusra oszthatók. Abban az esetben, amikor a zavarást okozó molekulaionok koncentrációja nem haladja meg a részecskék jeleit, akkor a hisztogramon megjelenhetnek a szeparált csúcsok a megemelkedett háttér ellenére ütközési cella alkalmazása nélkül is. Erre jelent példát a ZnO nanorészecskék karakterizálása a  $^{64}\text{Zn}$  izotóp monitorozásával (39/a és b ábra). Ütközési cella nélkül (39. ábra/a) is megjelenik a várakozásnak megfelelően a két csúcs, de a háttércsúcs nullától nagymértékben eltérő jelintenzitáshoz rendelhető, míg a részecskecsúcs alakja szimmetrikus (Poisson). Ezek alapján megállapítható, hogy a részecskecsúcsot alkotó jelek felett a háttér dominál, amelyet leginkább a  $^{36}\text{Ar}^{14}\text{N}^{14}\text{N}^+$  összegképletű molekulaionok okozzák. A háttérjelek ezzel szemben mégsem fedik el a nanorészecskékre detektálható jeleket, mert bár a  $^{14}\text{N}$  (99,6%) izotóp gyakorisága nagy, de a  $^{36}\text{Ar}$  izotópé rendkívül kicsi (0,33 %), valamint a három atomból felépülő adduktumok kialakulásának valószínűsége is csekély. A zavaró hatás mértékének eliminálása az ütközési cellával mért részecskecsúcs alakján is megmutatkozik, mivel aszimmetrikus, lognormális jellegű (39/b ábra). A változás azt is egyértelműen alátámasztja, hogy a mért adatok nagy intenzitása nem az oldott cink jelenlétének tudható be, mivel az ütközési cella alkalmazása közel nullára csökkentette a háttérrel. Mindenképpen meg kell jegyezni, hogy az ütközési cella mindkét csúcs esetén jelentős jelcsökkenést okozott, mely valószínűleg nem csak a háttérjel csökkenéséhez rendelhető. Ha az ütközési cella nélküli eredményeket tekintjük, akkor a háttérkorrekciót követően jóval nagyobb értéket kapunk a részecskékre vonatkozóan, mintha a héliummal végzett esetet vizsgáljuk.

A 39/c és 39/d ábrák ezzel szemben egy olyan zavarást mutatnak be, amely karakterizálása ütközési cella nélkül semmiképpen nem valósítható meg. A vas-oxid részecskék  $^{56}\text{Fe}$  izotópon történő spICP-MS vizsgálata során hélium nélkül a háttércsúcs és a részecskecsúcs nem különül el egymástól. Ezen a tömegszámon számos poliatomos ion zavar, amelyek közül a legnagyobb koncentrációban az  $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$  fordul elő. Az ütközési cella nélkül detektált rendkívül nagy intenzitású jelek a hisztogramon szimmetrikus csúcsot adnak, amely az eddigi tapasztalatok alapján három nagyságrenddel meghaladja a nanorészecskékre jellemző jeleket. Természetesen a háttérjel teljesen elfedi a hasznos jeleket, így nem jelenik meg a részecskékhez rendelhető csúcs (39/c ábra).

Az ütközési cella bekapcsolásával két csúcsot kapunk, melyek alakja azt mutatja, hogy sikeresen redukáltuk a zavarást okozó hatást, mindemellett persze a jelintenzitások nagymértékben lecsökkentek (39/d ábra). A csúcsok elkülönülése nem tökéletes egyik vizsgált méret (20, 30, 96 nm) esetén sem, de a részecskecsúcsra jellemző intenzitások az átmérővel arányosan változnak.

A 39/e és 39/f ábrák a harmadik típusra mutatnak példát, amely szintén a fent említett vas-oxid diszperzió mérésével kapcsolatos. Ebben az esetben a részecskéket a vas 57-es izotópján mértem, amellyel az 56-os tömegszámot terhelő zavarásokat próbáltam elkerülni. Számos lehetséges molekulaion jöhet szóba, melynek tömege megközelítőleg 57, de az ezeket felépítő atomok természetes előfordulási gyakorisága nagyon kicsi, tehát koncentrációjuk is számottevően kisebb, mint az 56-os tömegűeké. Ezzel szemben azt tapasztaljuk, hogy ütközési cella nélküli mérésekkel csak egy, szimmetrikus csúcsot kapunk (39/e ábra). Érdekes, hogy a 39/d ábrán megfigyelhető csúcspozícióhoz képest most egy nagyságrenddel kisebb jelintenzitásoknál jelennek meg a detektált jelek. Ez alátámasztja, hogy a zavarás mértéke valóban kisebb, de ez nem elég ahhoz, hogy az spICP-MS mérés kivitelezhető legyen. A héliummal végzett kísérletek azt mutatják, hogy a detektálható jelek mindegyike közel a vak minta jeleinek szintjére süllyed, amely szintén ellehetetleníti a meghatározást. Ennek oka, hogy az  $^{57}\text{Fe}$  izotóp természetes előfordulási gyakorisága (2,19 %) nagyon kicsi az  $^{56}\text{Fe}$  (91,66 %) izotóphoz viszonyítva, ezért ezzel arányosan kisebb intenzitású jelet képes szolgáltatni. A fém-oxid részecskék karakterizálását tovább nehezíti az a tény, hogy a részecskét alkotó vegyületnek csak egy részét vagyunk képesen detektálni ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  esetén körülbelül 70%-át). Ez a részecskeméret csökkenésével egyre komolyabb problémát jelent a detektálhatóság szempontjából. Az  $^{54}\text{Fe}$  izotóp (5,82 %) monitorozása esetén is az 57-es tömegszámon nyert eredményekhez hasonló képet kapunk. Ezek alapján a vastartalmú részecskék csak az 56-os tömegszámon karakterizálhatók, ütközési cella alkalmazásával. Fontos megjegyezni, hogy a háttérjel és a részecskejel nem válik szét egymástól teljesen, ezért a kiértékelés nehézkes.

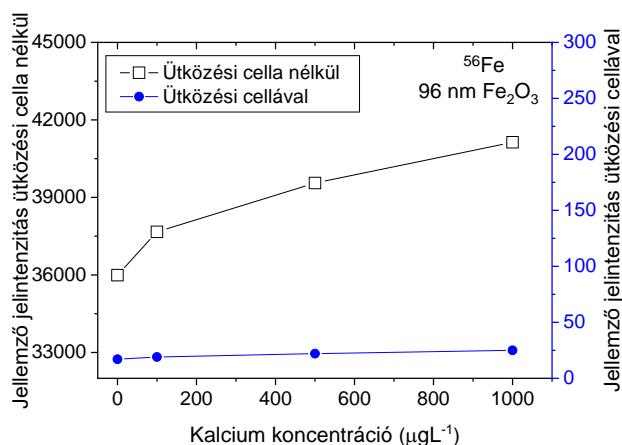


**39. ábra.** A hélium ütközési cella hatékonyságának demonstrációja a közegből eredő poliatomos interferencia jelenlétében, a vizsgált izotópok  $^{56}\text{Fe}$  és  $^{64}\text{Zn}$  (A, B, C és D) esetén az ütközési cellával megvalósítható a részecskecsúcs elválasztása a háttérjeltől és a lognormális eloszlás elérése, míg az  $^{57}\text{Fe}$  izotóp mérése nem kivitelezhető sem ütközési cellával sem anélkül (E és F),  
mérési idő: 100 s, integrációs idő: 6 ms,  $c = 5 \cdot 10^4 \text{ mL}^{-1}$

*A szintézis reagensek maradványai és szennyezéseitől származó zavarás.* Ebbe a kategóriába sorolhatók azok az esetek, amikor speciális szintézisreagensek maradványai, vagy a felhasznált reagensek szennyezései tartalmaznak olyan elemeket, amelyekből zavaró poliatomos ionok képződnek. Erre jelent egy példát a vastartalmú nanorészecskék szintézise során a gócnövekedés segítésére adagolt kalcium-alginát, melynek eltávolítása a mintából komoly kihívást jelent [135]. Vastartamú, pl. hematit, részecskék spICP-MS mérése kalcium jelenlétében nagymértékben terhelt (pl. elsősorban a  $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}$ ). Az általam tanulmányozott hematit nanorészecskék vizsgálatán keresztül mutatom be ezt az interferencia típust. A minta mátrixa oldott anyagként tartalmazza a kalciumot, amelyre igaz, hogy mennyisége hígítással csökkenthető, a korábban tárgyaltaknak megfelelően. Ezen túl a mérés kivitelezését tovább bonyolítja a már említett  $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$  jelenléte is,

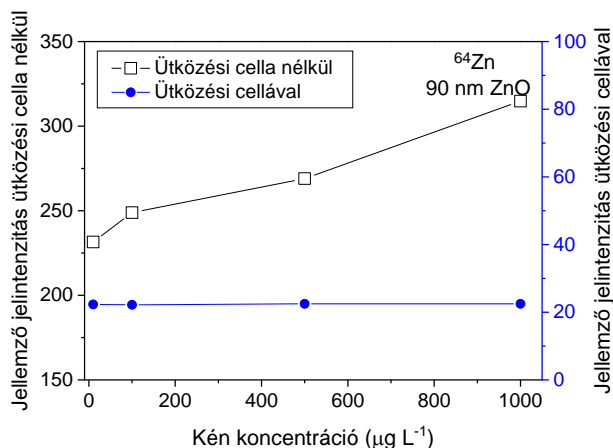


amelynek hatását csak az ütközési cella képes csökkenteni. Ebből az következik, hogy a bemutatott komplex zavarással terhelt mérések kivitelezése csak a hígítás és az ütközési cella kombinált használatával lehetséges. Ezt mutatja be a 40. ábra. Az ütközési cella nélküli mérések esetén a korábban tárgyalt okok miatt csak a háttércsúcshoz rendelhető jelintenzitás változást tudtam megfigyelni a Ca koncentráció csökkenése mellett. Vas-oxid esetén a  $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}$  mennyisége természetesen csak megközelítőleg csökkenthető nullára, amelyet a Ca koncentrációja egyértelműen befolyásol (40. ábra).



**40. ábra.** A kén tartalom csökkenésének és az ütközési cella alkalmazásának kombinált hatása kalciummal szennyezett hematit diszperzió esetén

Egy másik példát jelent a ZnO részecskék szintézisekor jelenlévő kén maradványok esete, amely az összes cink izotóp tömegét zavaró molekulaionokat hoz létre a plazmában, spektrális zavarással terhelve az spICP-MS méréseket (4. táblázat). A 41. ábra mutatja be az ütközési cella hatását a  $^{64}\text{Zn}$  izotóp jelének változására a kén koncentráció növelése hatására.

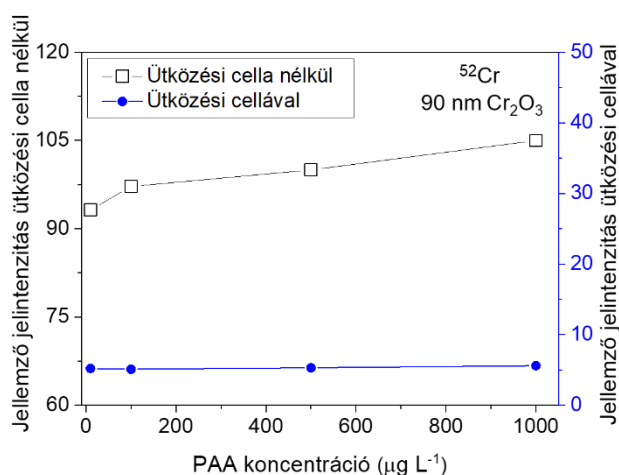


**41. ábra.** Az ütközési cella alkalmazásának hatása a kénnel szennyezett cink-oxid diszperzió esetén

A Fe és a Zn mérése esetén is érdemes megfigyelni, hogy a zavarás mértéke jelentősen meghaladja a részecskék jeleinek intenzitását már néhány 100 ppb szennyeződés jelenlétében. Ütközési cella használatkor a jel nagyság nagymértékben független a zavaró elem koncentrációjától.

*A stabilizálószer okozta zavarás.* A stabilizálószer használata elengedhetetlen a nanodiszperziók szintézise, karakterizálása és felhasználása során. Az spICP-MS módszer szempontjából például az aggregáció és az ülepedés negatív hibát okozna a részecskekoncentráció mért értékében és pozitív hibát a méretmeghatározásban. Emellett az adatok statisztikai megbízhatósága is jelentősen romolhat. Számos általánosan használható és speciális lehetőség van a részecskék kezelésére, de ezek közül a két legjellemzőbb az elektrosztatikus (elektrolitokkal: NaCl, CaCl, Na-citrát) és a szférikus (polimerrel: polivinilalkohol, poliakrilsav) stabilizálás.

A stabilizálószerrel szembeni esetleges zavarás jellemzésére a  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  részecskék példáját választottam, amelyet PAA-val kezeltem a mérések előtt (legjellemzőbb zavaró molekulaion a  $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$ ). (42. ábra). A hatás nagyon hasonló a korábban megfigyelhető tendenciákhoz, a zavarás mértéke jelentősen csökkenthető az ütközési cella alkalmazásával. A hígítás ebben a kategóriában is mérsékeli a zavarást kialakító elem koncentrációját, de az is megfigyelhető, hogy mivel a stabilizálás működési elve (szférikus stabilizálás) szerint a részecskék a felületükhöz kötve magukkal viszik a polimer molekulákat a hígítás során, ezért jelenlétük mindig hozzájárul a detektált részecskejelek intenzitásához.

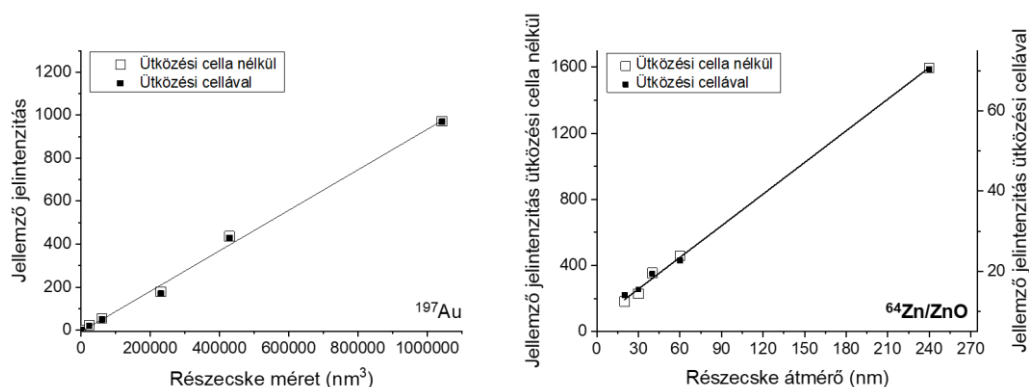


**42. ábra.** Az ütközési cella alkalmazásának hatása a poliakrilsavval stabilizált króm-oxid nanorészecskék esetén

*Összetett részecskék komponenseitől származó zavarás.* Előfordulhatnak olyan esetek is, amikor a zavarást okozó elem a nanorészecske részét képezi. Ilyen lehet egy összetett (ötvözet, mag-héj, felületmódosított stb.) részecske, amelynek egyik komponense molekulaiont képezve növeli meg a detektálható háttérjelet. A kérdés létjogosultságát tovább erősíti, hogy az ilyen típusú nanostruktúrák használata manapság egyre elterjedtebb. Ebbe a kategóriába tartozhat a részecske tisztaságának kérdése is. Példaként szolgálhat a ZnS [136], a kénnel felületmódosított ZnO [137], CaP-tal borított hematit [138], vagy a Ca-szilikát/vas-oxid kompozit [139] nanorészecskék spICP-MS mérése. Könnyen belátható, hogy ezekben az esetekben a hígítás nem jelent megoldást, mivel a zavarást okozó ionok a detektálandó ionfelhőben alakulnak ki és szolgáltatnak jelet. Amennyiben részletes információink vannak a minta szintézis módjára, az alapanyagok tisztaságára és a tisztítási mechanizmusra vonatkozóan, akkor lehetőségünk van a mérés előtt azonosítani a lehetséges interferenciákat és a zavarás eredete alapján kiválasztani a leghatékonyabb megoldásokat.

### 5.3. Kalibráció és kimutatási határok

Ahogy az 4.2. fejezetben is említésre került, a méretkalibrációs függvények alakja nem egységes az irodalomban. Tapasztalataim szerint a részecskék anyagi minősége is befolyásolta a kalibrációs függvény alakját: arany, ezüst és platina részecskékre a köbös összefüggés volt jellemző, míg az általam vizsgált fém-oxidokra inkább a lineáris. Az ütközési cella alkalmazása erre nem gyakorolt számottevő hatást (43. ábra).



**43. ábra.** Arany és ZnO méretkalibráció ütközési cellával és anélkül  
Az első esetben köbös, míg a másodikban lineáris a kapcsolat

Elképzeltető, hogy a fém, illetve fém-oxid részecskék eltérő kalibrációs görbéinek magyarázata is az eltérő diffúziós sebességben és bomlási/ionizációs energiában rejlik.

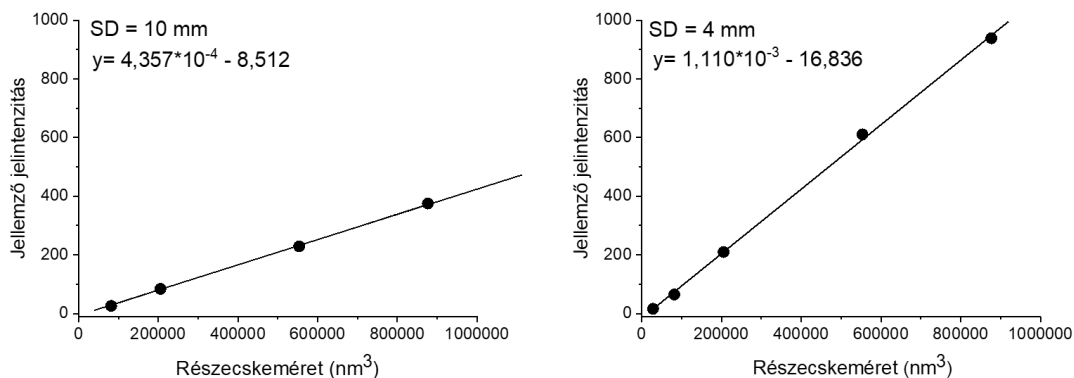
Amennyiben a részecske anyaga könnyen lebomlik és ionizálódik, ráadásul a mérendő izotóp tömege is kicsi, így a diffúzió sebessége is nagy, úgy az ionfelhő mintavételezésének hatékonysága csökken, ami inkább lineáris kalibrációs függvénykapcsolat kialakulásának kedvez. Az arany izotóp tömege (197) és ionizációs energiája (890,1 kJ/mol) együttesen viszonylag kompakt ionfelhőt eredményez, ami közel teljes mértékben mintavételezhető, ezzel a kalibrációs grafikon köbös alakúvá válik. Az Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> és ZnO esetében más a helyzet; noha az oxid kötés ionizációs energiájának (Fe-O: 407 kJ/mol, Zn-O: <250 kJ/mol) és a fém ionizációs energiájának (Fe: 762,5 kJ/mol, Zn: 906,4 kJ/mol) összege egyaránt kb. 1160 kJ/mol, nem sokkal magasabb az aranyénál, azonban az izotópok tömege sokkal kisebb, így a diffúzió, ami az atomtömegek hányadosának köbével arányosan változik, sokkal gyorsabb lesz. Mindez lineáris alakú kalibrációs görbe alaknak kedvez.

Összességében azonban tapasztalataim szerint nem jelent problémát a kalibrációs görbék eltérő alakja a módszer teljesítőképességére (ismételhetőség, méretkimutatási határ) nézve. Értelemszerűen ez a jelenség is megköveteli az aktuálisan vizsgált részecske anyagi minőségével megegyező kalibrációs standard nanorészecskék alkalmazását.

Az optimális mérési paraméterek (porlasztógáz sebessége: 1,05 L/min, plazmateljesítmény: 1550 W, mintázási mélység: 4 mm, integrációs idő: 6 ms, ütközési cella alkalmazása igény szerint (hélium áramlási sebesség: 5 mL/min)) megkeresésével minden részecske esetében a méretkimutatási határok jelentős javulását tudtam elérni (5. táblázat). Különösen számottevő javulás (21-28 %) volt elérhető a mintázási mélység paraméterrel, amit a 44. ábra illusztrál ezüst nanorészecskék esetére vonatkozóan. A 10 mm-es (a műszergyártó által oldatos mérésekhez ajánlott kompromisszumos érték) mintázási mélység alkalmazásával felvett kalibrációs egyenes meredeksége kisebb, mint a fele a 4 mm-es értékkel mérhető meredekségnek.

Méretkimutatási határ		
Részecske	Kompromisszumos beállításokkal	Optimális beállításokkal
Arany	18 nm	13 nm
Ezüst	38 nm	30 nm
Platina	25 nm	16 nm
Cink-oxid	28 nm	18 nm
Króm-oxid	-	39 nm
Vas-oxid	-	15 nm

5. táblázat. A vizsgált részecskék méretkimutatási határai optimálás előtt és után.



**44. ábra.** Kalibrációs egyenesek ezüst nanorészecskék esetén, 10 mm, illetve 4 mm mintázási mélység alkalmazása mellett

#### 5.4. Nanorészecskék alakjának és szerkezetének vizsgálata

Az adatfeldolgozás ütemének gyorsulásával ma már 10-20  $\mu$ s időfelbontású (HR-spICP-MS) mérések is végezhetők kvadrupólus tömeganalizátorral. Az irodalomban ilyen méréseket azonban még csak nagyon korlátozottan alkalmazták [74, 77, 80, 140, 141], így nem feltártak például az időfüggő jelprofil és a részecskejellemzők közötti összefüggések sem. Logikusnak tűnik ugyanakkor feltételezni, hogy fennáll ilyen kapcsolat, hiszen a részecske alakja, szerkezete és mérete minden bizonnyal kihat a belőlük létrejövő ionfelhő alakjára, méretére. Mindezek miatt célul tűztem ki ennek a kérdésnek a megvizsgálását. Vizsgálódásaimhoz gömb és rúd alakú Au nanorészecskéket (az utóbbit, mint a legegyszerűbb nem gömb alakú részecske modellt), illetve Au-Ag nanokompozitokat (mint a legegyszerűbb összetett nanorészecske modellt) alkalmaztam.

##### 5.4.1. A nagy időfelbontású spICP-MS jelprofilok kiértékelése

A nagy időfelbontású spICP-MS méréseket egy Perkin Elmer NexION 350 ICP-MS műszeren végeztem. Ezen a műszeren 10  $\mu$ s a legkisebb beállítható integrációs idő, azonban tapasztalatom szerint ilyen beállítás mellett a detektált intenzitások túl alacsonyak a kisebb ( $d < 30$  nm) részecskék esetén, ezért a 20  $\mu$ s érték mellett dolgoztam. A teljes mérési idő 60-100 s volt, amely alatt több millió jel-idő adatpárt rögzített a számítógép (pl. 100 s mérési idő alatt 5 millió adatpár). Ezek a nagyméretű adatfájlok a hagyományos, „manuális” adatkiértékelési eljárásokkal már kezelhetetlennek bizonyultak, ezért a statisztikai adatok kinyerésére célszoftvert kellett fejlesztenünk a kutatócsoportban [142, 143].

A szoftver Visual Basic for Applications (VBA Microsoft) nyelven készült. A szoftver elsősorban a következő főbb adatkezelési/kiértékelési funkciók megvalósítására készült:

- az egyes részecskékhez tartozó jelprofilok kinyerése
- az ionfelhő áthaladási idejének meghatározása
- a detektálási események számának meghatározása
- az adatok szűrése jellemző jelintegrál érték alapján

A kiértékelés első lépése az adatfolyamból az egyes nanorészecskékhez rendelhető jelprofilok elkülönítése. Az ennek során alkalmazott feltételek megállapítása számos kalkuláció, illetve teszt eredménye, mivel az irodalomban erről nincs konkrét információ. Az egyik alapvető, megfontolandó kérdés, hogy mekkora „jelszűnet” (hány darab, csak háttér jelszintet mutató adatpont) megléte legyen a feltétele két részecskejel elkülönülésének. Amennyiben ezt túl nagy értéknek választjuk, úgy nemcsak a mérés statisztikája romlik, hiszen a feltételnek nem megfelelő adatokat el kell vetnünk, hanem elveszítjük a nagy időfelbontással járó, nagyobb részecske koncentrációk analízisének lehetőségét is. Az optimálisnál rövidebb elhatároló szakaszok megkövetelése viszont nagyobb koncentrációk esetén a jelcsoportok részleges összeolvadását eredményezheti. A jelen műszer esetén fennálló azon körülmény, miszerint a NexION készülékek szoftverének automatikus háttérkorrekciót hajt végre, ebből a szempontból előnyös, mivel a jelszűnetek időszakában a legtöbbször nulla jelintenzitást kapunk az adatfolyamban (ez ugyanakkor túl nagy időfelbontás vagy apró részecskék mérése esetén hátrányba fordulhat). A jelen kísérletek során a szoftvert úgy készítettem el, hogy az legalább három adatpont hosszúságú jelszűneteket ( $60\ \mu\text{s}$ ) követeljen meg az individuális részecskejelek között, ami egy tipikus nanorészecske jelprofil kb. 10%-ának felel meg. Ez praktikus kompromisszumnak bizonyult. Itt jegyzem meg, hogy ugyan megvalósítható lenne a teljes adatfolyam statisztikai elemzése révén automatikus becslést is adni erre az értékre, azonban ezt itt nem alkalmaztam, mivel számottevő előnnyel nem járna, ugyanis egy ilyen becslési eljárásnak is szüksége lenne manuálisan megadott abszolút legrövidebb jelszűnethossz értékre.

Az individuális jelprofilok elkülönítése után azok hosszának (az ionfelhő áthaladási idejének) és integrált jelintenzitásának, valamint a detektált részecskék számának meghatározása egyszerű matematikai műveleteket igényel. Érdekességgént

említem meg, hogy egy kb. 5 millió adatpontot tartalmazó adatfolyamban az általam itt használt koncentrációk és részecskeméretetek mellett a kb. 10000 detektált részecskéhez jellemzően mindössze kb. 400000 érdemi adatpont tartozott, a többi a háttérnek felelt meg. Az individuális jelprofilok megállapított adataiból hisztogramokat készített a szoftver.

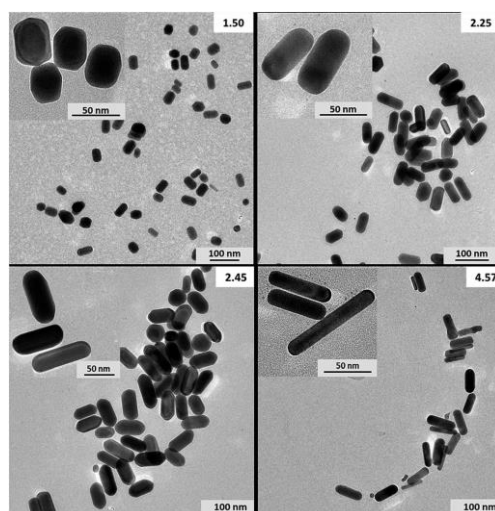
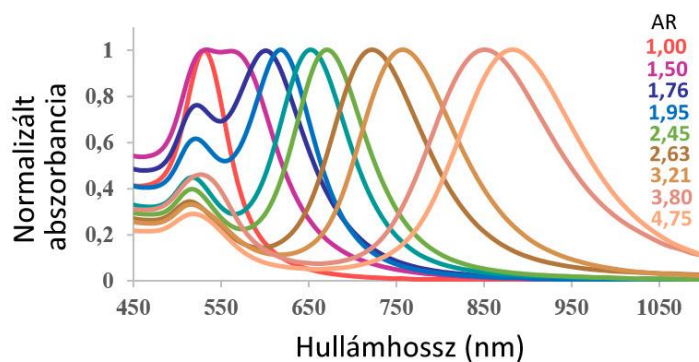
Egy további, programozott művelet volt a megtartott, detektált jelprofilok szűrése integrált intenzitásuk alapján. Az spICP-MS mérések során általában a méretkalibrált jelhisztogramokról leolvasható jellemző méretekkkel dolgozik a kiértékelés, hiszen a vizsgált részecskék a legtöbb esetben jellegzetes (közel normális) méreteloszlással rendelkeznek (nem monodiszperzek) és a porlasztási folyamat is visz be a jelnagyságba némi bizonytalanságot. Lényegében a szűrési műveletet ennek megvalósítására építettük be itt a programba. A felhasználó által % értéként megadott tolerancia tartományba eső integrált intenzitású jelprofilokat tartotta csak meg a további kiértékelésre a szoftver.

#### *5.4.2. Arany nanorudak alakjának és méretének vizsgálata*

Az anyagtudományi irodalomban leggyakrabban vizsgált nanorészecskék természetesen (közelítően) gömb alakúak, azonban már sok másféle geometriájú részecskét is előállítottak. Ezen részecskék felhasználási területei is egyre szaporodnak, köszönhetően azok speciális, hangolható jellemzőinek [144, 145]. Ennek megfelelően a nanorészecskék alakjának és szerkezetének vizsgálata is egyre fontosabb. Hagyományosan ezeket a jellemzőket főként elektronmikroszkópiával, illetve – nanorudak esetében – az UV-Vis tartományban kivitelezett abszorpciós spektroszkópiával vizsgálják. Az utóbbi eljárás alkalmazását az teszi lehetővé, hogy a rúd alakú részecskék felületi plazmon rezonancia (SPR) abszorpciós sávokat mutatnak (keresztirányú és hosszanti sávok). Megállapították, hogy amíg a keresztirányú sávok minden esetben a látható tartományba esnek (500-600 nm), addig a hosszirányú rezonancia sávok hullámhossza nagymértékben függ a nanorészecske hossz-átmérő arányától (méretarány, aspect ratio, AR) [146, 147].

Kísérleteim számára a rúd alakú arany nanorészecskéket nedveskémiai eljárással állítottuk elő különböző hossz-átmérő arányban. A szintézis a Zhou [20] által leírt templát módszerrel történt, amely CTAB molekulával irányított magnövesztésen alapul. A stabilitás biztosítása érdekében a szintézis után a felületen a CTAB-ot citrátra cseréltük [90].

Az előállított arany nanorudak alakját, méreteit UV-látható spektroszkópiával (UV-Vis), dinamikus fényszórásméréssel (DLS) és nagyfelbontású transzmissziós elektronmikroszkópiával (HR-TEM) jellemeztük (45. ábra, 6. táblázat). Az így kapott adatokat alkalmaztam referencia értékeként az spICP-MS mérési adatok kiértékelése során.



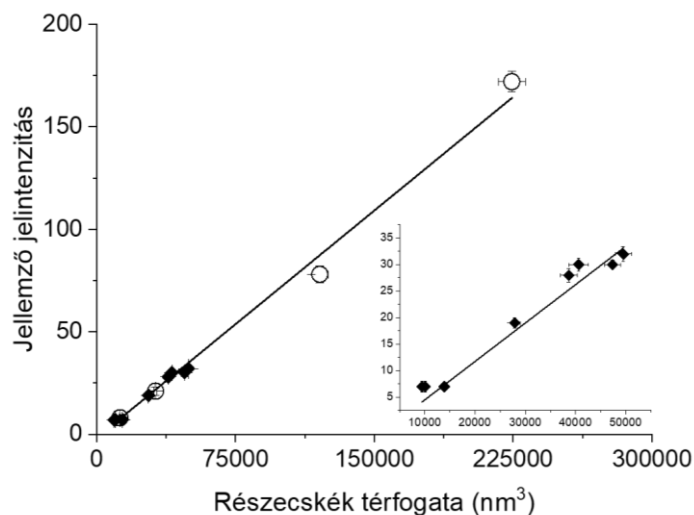
**45. ábra.** Felül: különböző hossz-átmérőjű arany nanorészecskék UV-látható abszorpciós spektrumai, amelyeken jól megfigyelhetők a jellegzetes plazmon rezonancia csúcsok eltolódása a részecske méretaránya függvényében. Alul: néhány nanorúd HR-TEM felvétele különböző nagyításokban. Az ábrák jobb felső sarkában feltüntetett számértékek a méretarányt (AR) mutatják



Nanogömbök		Nanorudak		
AR	Átmérő (nm)	AR	Szélesség (nm)	Hossz (nm)
1,00	20,0 ± 1,8	1,50	31,2 ± 3,8	46,9 ± 9,0
1,00	28,8 ± 3,6	1,95	33,4 ± 4,6	65,2 ± 7,6
1,00	39,3 ± 3,2	2,25	29,5 ± 5,3	66,4 ± 10,4
1,00	61,3 ± 8,7	2,45	29,0 ± 6,2	71,2 ± 11,7
1,00	75,4 ± 9,5	2,63	17,4 ± 1,2	45,5 ± 6,3
		3,21	28,0 ± 3,2	89,8 ± 13,1
		3,80	15,5 ± 1,4	58,4 ± 4,4
		4,57	16,1 ± 4,6	73,5 ± 10,7

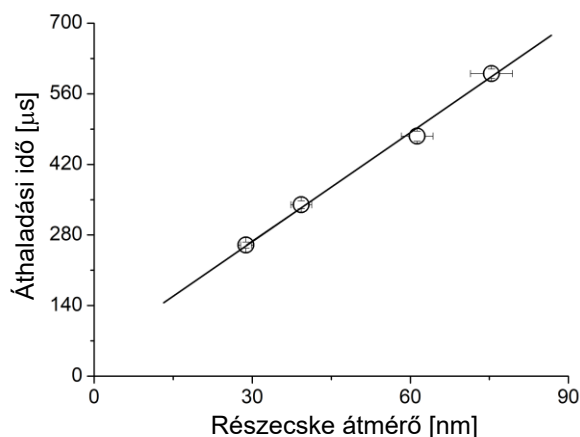
**6. táblázat.** A vizsgált gömb és rúd alakú arany nanorészecskék méretaránya és mérete a szórás értékekkel (UV-Vis, DLS, HR-TEM alapján)

Az spICP-MS mérések során detektált részecske csúcsok intenzitása a részecskékben foglalt atomok számával arányos, ami alapján a részecske tömege, illetve térfogata számolható – a tömbi sűrűség feltételezésével [3, 66, 100, 148]. Ennek az alapelvnek működnie kell nem gömb alakú részecskék esetén is, noha ezt az irodalomban korábban nem vizsgálták. Én azt tapasztaltam, hogy nanorudak esetén is fennáll az összefüggés. Ezt illusztrálja a 46. ábra, amelyen megfigyelhető, hogy a gömb alakú arany részecskék adatpontjai közé jól illeszkednek a nanorudak adatpontjai. A nanorudak térfogatának meghatározásakor a részecskék geometriáját a TEM felvételek alapján félgömbökkel lezárt hengerrel közelítettem. Ez a megfigyelés azt jelenti, hogy a részecskék (nanorudak) térfogata megállapítható normál időfelbontású spICP-MS mérések végrehajtásával, amikor kalibrációs standardként szokásos gömb alakú nanorészecskéket használunk. Megjegyzem, hogy a legkisebb kimutatható (gömb alakú) részecskeméret a kísérletben 24 nm volt, ami 7234 nm<sup>3</sup> térfogatnak felel meg, míg a legkisebb térfogatú nanopálcikák a 2.63 és a 3.8 AR értékű részecskék voltak, 10 813 nm<sup>3</sup> és 11 014 nm<sup>3</sup> térfogattal, tehát a vizsgált nanorudak mindegyike jól detektálhatónak bizonyult.



**46. ábra.** Gömb (üres körök) és rúd alakú (teli körök) arany nanorészecskék adatpontjainak illeszkedése közös kalibrációs egyenesre normál időfelbontás esetén (integrációs idő 6 ms, köbös illesztés) A hibásávok az y tengelyen a mérés szórását mutatják 3 ismétel alapján, míg az x hibásáv a méreteloszlásból eredő térfogati bizonytalanságot tükrözi

A nagy időfelbontás lehetővé teszi, hogy megállapítsuk a nanorészecskékből képződő ionfelhő áthaladási idejét, amely a jelen körülmények között néhány száz mikroszekundumnak adódott (mérettől függően). A meghatározás hibája kisebb volt, mint 5%, és nagyobb részecskénél ez az érték még tovább javítható az integrációs idő csökkentésével. Az áthaladási idők és az ehhez tartozó részecske átmérők között lineáris kapcsolatot találtam (47. ábra.) a vizsgált mérettartományon belül.



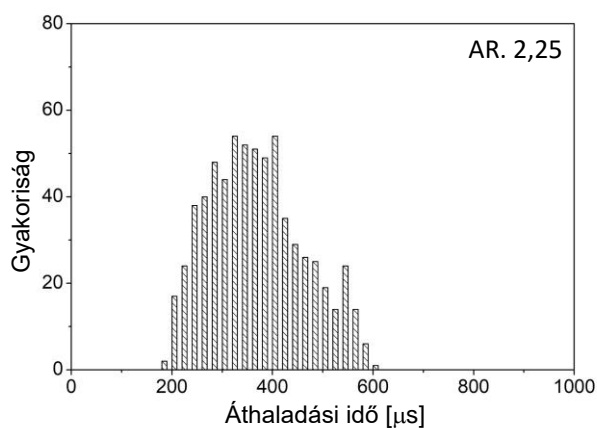
**47. ábra.** Gömb alakú arany nanorészecske átmérőjének és ionfelhők áthaladás idejének kapcsolata. Az y hibásávok három ismételt mérés eredményéből származnak

Az adatpontok trendjének meredeksége látszólag kissé nő az origó közelében (az egyenes tengelymetszete egy kis pozitív érték), aminek valószínűleg az a magyarázata, hogy a kisebb részecskék diffúziója nagyobb mértékű, mivel párolgásuk gyorsabban következik be.

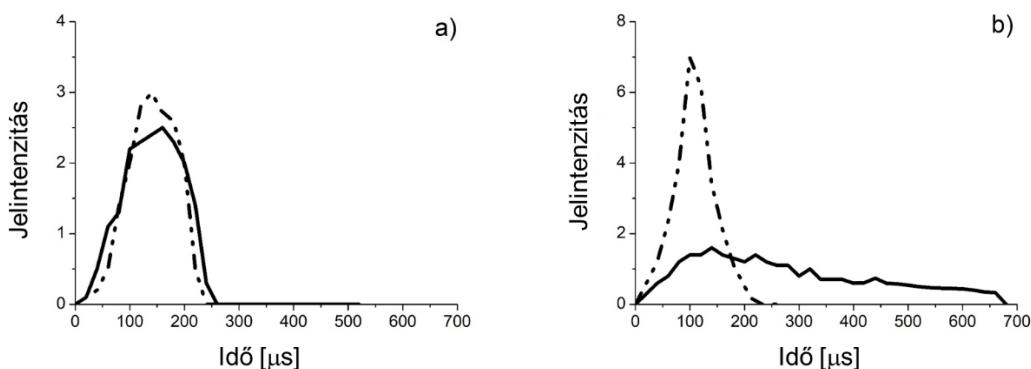
Mindazonáltal a nagy időfelbontásból adódó kisebb érzékenység miatt (anyagi minőségtől függően) kb. 30 nm körüli vagy kisebb részecskék mérése nem kivitelezhető.

A nanorészecskék ionfelhőinek hosszúságát vizsgálva felmerül a kérdés, hogy ha  $AR \neq 1$  részecskéket vizsgálunk, akkor bekövetkezik-e az aeroszol részecskék bepárlódása után és a plazma előtt valamilyen preferált orientáció. Amennyiben létezik ilyen, akkor áramlástanai megfontolások alapján a nanorúdak hossz tengelye várhatóan a plazmagáz áramlás irányával egyezik meg. Több ezer részecske nagy időfelbontású jelprofilját vizsgálva és azokat statisztikailag kiértékelve azonban azt tapasztaltam, hogy ilyen orientáció nincsen.

Érdekes megfigyelés volt ugyanakkor, hogy gömb alakú részecskék esetén az áthaladási idők igen hasonló (kis szórású) értékűnek adódtak. Nanorúdak esetében azonban szélesebb tartományban sokféle áthaladási idő előfordult (48. és 49. ábra).



48. ábra. Az áthaladási idők hisztogramja egyféle arany nanorúd részecske esetében.



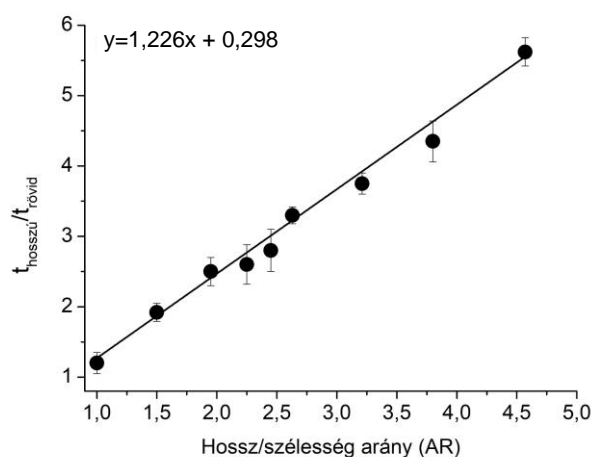
49. ábra. A nagy időfelbontással felvett szélsőséges hosszúságú időprofilok összehasonlítása 30 nm-es gömb alakú (a ábra) és 2,63 méretarányú nanorúd (b ábra) részecskékénél

Egyfelől ez a megfigyelés is azt támasztja alá, hogy a rúd részecskék nem orientálódnak a gázáramlásban haladásuk során, mivel, ha ez megtörténne, akkor közel

egyforma jelhosszakot kapnánk itt is. Ugyanakkor az a tény, hogy jelentős különbségek mutatkoznak, annak a hipotézisnek a felállítását indukálja, hogy a szabadon „pörgő” nanorúd részecskék közül a legrövidebb áthaladási időt azok a részecskék produkálják, amelyek az elpárolgás pillanatában merőlegesen álltak a plazmagáz áramlásának irányához viszonyítva, míg a leghosszabb áthaladási időket a repülés irányával párhuzamosan beállt részecskék adják. A két véglet között véletlenszerűen változnak az ionfelhők áthaladási idejei, ami a véletlenszerű orientáció eredménye (mindenféle orientáció előfordul). Gömb alakú részecskék orientációja értelemszerűen nem változtatja meg érdemben az áthaladási időt.

Ezen megfigyelések mentén elindulva összefüggést kerestem a nanorudak hossza és szélessége, valamint a detektált jelhosszak alakulása között. Mivel a gömb alakú részecskékre azt kaptuk, hogy a részecskék áthaladási ideje arányos az átmérővel (térfogattal), itt is feltételezhető, hogy az áthaladási idő valamiféle arányosságban áll a részecske hosszával és vastagságával. Bár a kapcsolat nem ismert és valószínűleg bonyolult, azonban feltételezhetően azonos függvényt követ, amiből viszont az következik, hogy a leghosszabb és legrövidebb áthaladási idők aránya összefüggésben kell legyen a méretarányal.

A leghosszabb és legrövidebb áthaladási időket úgy definiálva, hogy azokat az első és az utolsó  $N$  darab áthaladási idő külön-külön való átlagolásával kapjuk ( $N$  a detektálási események 5%-a), és az adatokat grafikonon ábrázolva látható, hogy az összefüggés valóban fennáll és az jó közelítéssel lineáris (50. ábra).



**50. ábra.** Nanorudak leghosszabb és a legrövidebb áthaladási idők hányadosa a részecskék méretarányának függvényében

Mindez azt jelenti, hogy a nanorudak méretaránya spICP-MS méréssel meghatározható. Adódik a következtetés, hogy mivel a részecske térfogata térfogat kalibráció révén szintén megállapítható (46. ábra), ezért nemcsak a rudak méretaránya, hanem hossza és szélessége is kiszámítható. A mérés és számítás menetét az alábbiakban részletesen ismertetem.

Az általam kidolgozott módszer első lépése a részecske térfogatának meghatározása ( $V_{jell}$ ), melynek legkézenfekvőbb módja normál időfelbontású spICP-MS mérések elvégzése (46. ábra). Második lépésként a nanorudak diszperziójának nagy időfelbontású spICP-MS mérése következik, mely során több ezer részecske jelét szükséges rögzíteni a megfelelő statisztikai eredmény elérése érdekében. Természetesen minél nagyobb az alkalmazott időfelbontás, annál pontosabban határozható meg az áthaladási idő, de tapasztalataim alapján 30-40 nm-nél kisebb részecskék nem vizsgálhatók 20  $\mu$ s-nál kisebb integrációs idővel (még Au esetén sem, ami jól detektálható). A statisztikai kiértékelés során a legfontosabb, hogy megkapjuk ez egyes jelek időprofiljait, majd ezek integrálásával a teljes részecskére vonatkozó intenzitást, és az ehhez tartozó áthaladási időket. Ezt követően a jelek szűrése a korábban említett elv alapján történik meg. A jellemző mérethez (térfogat alapján) rendelhető intenzitás adatok a teljes adatkészletből készített hisztogram móduszának  $\pm 5\%$ -ából tevődnek össze. Ez tipikusan 600-700 nanorészecskéből álló adatsort jelent. Ezután az áthaladási idők hossz szerinti rendezése következik. Az első és az utolsó  $N$  darab áthaladási időt külön-külön átlagolva (teljes események számának 5-5%-a, de ez a detektált részecskék számától függ), megkaphatjuk a  $t_{rövid}$  és a  $t_{hosszú}$  adatokat. Ezek felhasználásával és a korábban bemutatott áthaladási idő vs. méret kalibrációval megbecsülhető AR értéke. Könnyen belátható, hogy matematikailag a részecske térfogata (46. ábra) és az AR (50. ábra) érték egyértelműen meghatározza részecske hosszát ( $l$ ) és szélességét ( $w$ ). A következő összefüggések a félgömbben végződő hengeres részecskék méreteinek meghatározását írja le:

$$V_{jell} = \left(\frac{w}{2}\right)^2 \cdot \pi \cdot (l - w) + \frac{4}{3} \cdot \left(\frac{w}{2}\right)^3 \cdot \pi = \frac{w^2 \cdot l \cdot \pi}{2} - \frac{w^3 \cdot \pi}{6}$$

$$AR = \frac{l}{w}$$

Mindezek alapján a hossz és a szélesség értéke kifejezhető:

$$w = \sqrt[3]{\frac{6 \cdot V_{jell}}{(3 \cdot AR - 1) \cdot \pi}}$$

$$l = AR \cdot \sqrt[3]{\frac{6 \cdot V_{jell}}{(3 \cdot AR - 1) \cdot \pi}}$$

Ezek a geometriai számítások adaptálhatók más alakú részecskékre (henger, csillag stb.), így gömbökre is (AR= 1).

Szélesség (nm)	Hossz (nm)	A szélesség relatív hibája (%)	A hossz relatív hibája (%)
30,9	47,5	1,4	1,0
32,9	66,7	2,3	1,6
30,3	63,7	4,3	2,7
29,9	67,8	4,9	3,0
17,2	46,3	1,7	1,1
28,9	85,2	5,4	3,1
15,9	55,7	4,8	2,7
15,9	74,7	1,6	1,9

**7. táblázat.** A rúd részecskék számított szélessége és hossza a nagy időfelbontású spICP-MS mérések eredményei alapján, a feltüntetett hibákat a 4. táblázat (amely a referencia értékeket mutatja) alapján állapítottam meg

Ahogy az látható, a módszer pontossága meglepően jó, az eltérés a referencia értékekhez képest 6% alatt van. Emellett további előnyt jelent, hogy a mérés rövid idő alatt kivitelezhető. A kalibrációt követően mindegyik minta mérése mindössze 3-5 percet vesz igénybe.

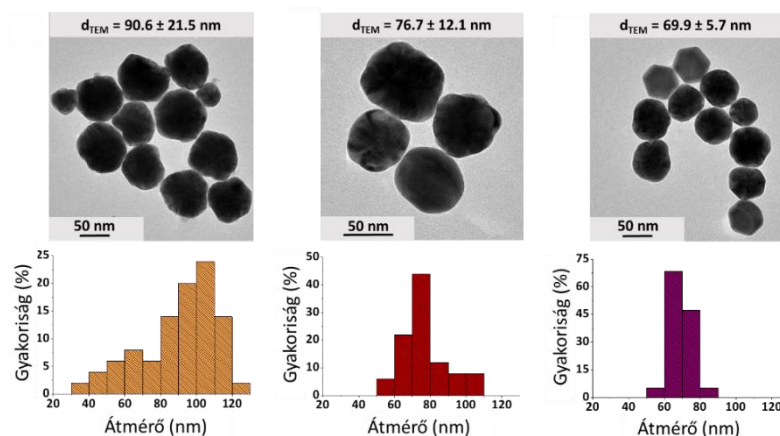
#### 5.4.3. Összetett részecskék szerkezete

A nagy időfelbontású jelprofilok vizsgálatát nanorészecskék szerkezetével összefüggésben is végeztem. A vizsgálatokat homogén ötvözet és mag-héj szerkezetű kétfémes Au-Ag nanorészecskékkal hajtottam végre, ezen részecskék időfüggő jelprofiljait hasonlítottam össze.

A kalibrációhoz használt Au és Ag standardok jellemzői megegyeztek a korábbiakkal. A homogén ötvözetek Au-Ag molaránya 40:60, 60:40 és 20:80 voltak. A mag-héj részecske külső ezüst héja 14,0 nm vastag volt, míg a mag átmérője 51,0 nm-nek adódott (8. táblázat, 51. ábra).

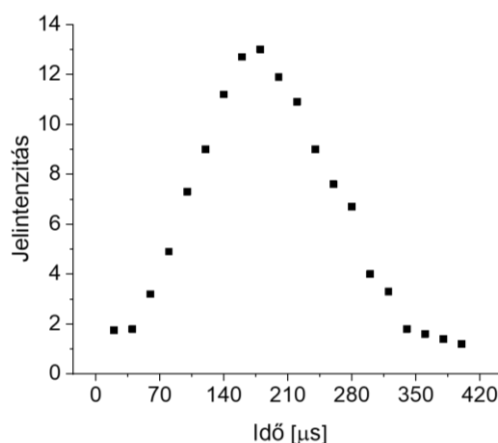
Részecske	Nominális Au-Ag moláris arány
Mag-héj	0,7500
Homogén ötvözet (40:60)	0,6667
Homogén ötvözet (60:40)	1,500
Homogén ötvözet (80:20)	4,000

**8. táblázat.** A különböző szerkezetű ötvözet nanorészecskéket felépítő arany-ezüst moláris aránya (HR-TEM alapján) a vizsgált részecskékben (egy-egy összetétel különböző részecskeméret mellett is mérésre került)



**51. ábra.** Néhány homogén ötvözet HR-TEM képe és az így meghatározott méreteloszlása hisztogramokon

Először a referenciaként szolgáló monoelemes gömb alakú részecskék mérését végeztem el. A vizsgálatok során elsősorban az ionfelhők áthaladási idejére és a jelprofilok alakjára fókuszáltam. Az adatfolyam előzetes feldolgozása és szűrése itt is az 5.3.1. fejezetben ismertetett program segítségével történt. követően minden kiértékelés az előző bekezdésben leírtaknak megfelelően történt meg. A szűréskor a szoftverben  $\pm 10\%$  tolerancia tartományt alkalmaztam. Minden minta esetén több száz részecskére vonatkozó adathalmaz biztosította az eredmények reprezentativitását. Gömb alakú ezüst nanorészecskék esetében az aranyhoz hasonló jelalak volt megfigyelhető; példaként a 80 nm átmérőjű, gömb alakú ezüst nanorészecske profilját mutatom be (52. ábra).



**52. ábra.** 80 nm átmérőjű ezüst részecskék jellemző jelprofilja

A jelalak szimmetrikus, közel Gauss eloszlással jellemezhető a korábbi tapasztalatokkal összhangban [77].

Az áthaladási idő arany és ezüst nanorészecskék esetén is lineáris kapcsolatot mutatott a részecske átmérőjével, azonban az áthaladási idők a két elem esetén eltérést mutattak azonos részecskeátmérő esetén. Az arany nanorészecskék nagyobb méretű ionfelhőt produkáltak, mint az arany részecskék. A különbség jelentős: a 40 nm részecskék esetén 23 %, míg 80 nm átmérőnél 31 %. Ez egyértelműen látszik az áthaladási idő és a részecskeméret kapcsolatából származó egyenesek meredekségén.

Ismeretes, hogy az áthaladási időt a részecske méretén túl számos más fizikai tényező is befolyásolja (például hőmérséklet, entalpia, ionizációs energia, olvadás és párolgás stb) [77, 79, 81, 149]. Ezek az ionizáció sebességére közvetlenül hatnak, így könnyebben ionizálódó elemek esetén hamarabb megkezdődik a diffúzió folyamata. Várhatóan tehát a korábbi tapasztalatoknak megfelelően az ezüst részecskék ionfelhőjének kellene nagyobb mértékű expanziót produkálnia. A plazmában mozgó analit egymáshoz viszonyított diffúziójának jellemzésére alkalmas Graham törvény (elsősorban gázokra használatos) alapján az ezüstnek 35%-kal nagyobb ionfelhővel kellene rendelkeznie az aranyhoz képest. A kísérleti adatok itt ezzel szemben az arany ionfelhőjét mutatják számottevően nagyobbak, amelynek oka egyelőre nem teljesen tisztázott. Véleményem szerint lehetséges, hogy a plazmában lejátszódó töltésviteli reakciók szolgálnak magyarázatul a jelenségnek. Az ICP-MS irodalomban leírták, hogy a nagy ionizációs energiával rendelkező analitok (pl. Au) esetén számottevő jelnövekedés tapasztalható (akár 600 %), amennyiben a közeg számottevő széntartalommal rendelkezik [150, 151]. A hatást a gyorsabb és nagyobb fokú ionizációval magyarázták. Ez a hatás az arany tartalmú diszperziókra is érvényes lehet, mivel a minta stabilizálószer formájában (nátrium-citrát) releváns mennyiségben tartalmaz szenet [152].

Geometriai modellt dolgoztam ki a HR-spICP-MS időprofilok értelmezése céljából. A modellben a részecskéket egy (megfelelő méretű) gömbként kezeltem, amelyet az alkalmazni kívánt integrációs idő alapján felszeleteltem, a nanorészecske jel feldarabolódásának megfelelően. Az egyes szeleteket a térfogat és a sűrűség adatok alapján átszámoltam tömegre, majd ebből megbecsültem a bennük foglalt atomok számát. A gömbsüveg térfogatát ( $V_{süveg}$ ) a következő képlet alapján számítottam:

$$V_{süveg} = \frac{\pi h^2(3R - h)}{3}$$



ahol  $R$  a gömb sugara,  $h$  pedig a gömbsüveg magassága. A könnyebb kezelhetőség érdekében bevezettem az átmérő ( $D$ ) paramétert és a térfogatot  $x$  függvényeként kezeltem, ahol  $x = R-h$ . Az új összefüggés ezek alapján:

$$V_{süveg}(x) = \frac{\pi(D^3 - 3D^2x + 4x^3)}{12}$$

Az  $x$  változó értéke értelemszerűen 0 és  $R$  között változhat. Egy integrációs időegység ( $t$ ) alatt gyűjtött jel intenzitása arányos a vizsgált gömbszelet térfogatával, amelyet az  $x$  sugárirányú távolság és a  $\Delta x$  magasság határoznak meg (két gömbsüveg térfogat különbsége):

$$\begin{aligned} V_{szelet}(x, \Delta x) &= \frac{\pi(D^3 - 3D^2x + 4x^3)}{12} - \frac{\pi(D^3 - 3D^2(x + \Delta x) + 4(x + \Delta x)^3)}{12} \\ &= \frac{8\pi x^3 + 3\pi\Delta x(D^2 + 4x^2) + 12\pi x\Delta x^2 + 4\pi\Delta x^3}{12} \end{aligned}$$

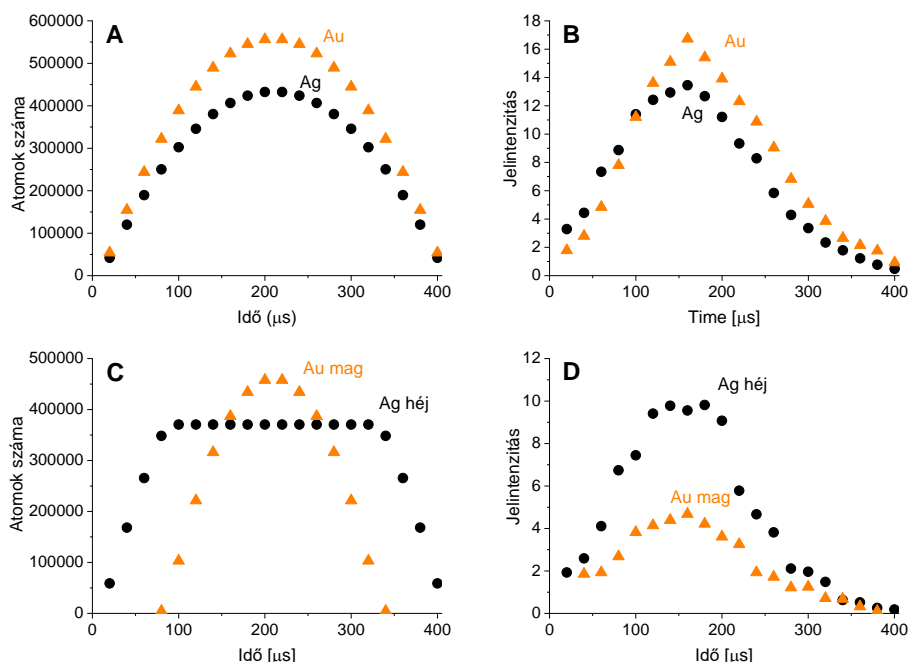
ahol  $\Delta x$  arányos az integrációs idővel (a vivőgáz sebessége és az integrációs idő szorzata). Mivel az ICP-MS jel arányos a detektált ionok számával, ezért a térfogat könnyedén konvertálható tömegre a sűrűség ismeretében. Mag-héj szerkezetű kétfémes részecskékben feltételezhetően két koncentrikus gömb van  $d$  és  $D$  átmérőkkel. A belső gömb jele a  $d$  átmérőjű gömbszelet térfogatában foglalt mérendő elemtől származik, míg a héjból detektálható intenzitás a  $D$  és a  $d$  gömbszelet térfogatának különbségétől ered.

$$V_{szelet,mag}(x, \Delta x) = \frac{8\pi x^3 + 3\pi\Delta x(d^2 + 4x^2) + 12\pi x\Delta x^2 + 4\pi\Delta x^3}{12}$$

$$\begin{aligned} V_{szelet,héj}(x, \Delta x) &= \frac{8\pi x^3 + 3\pi\Delta x(D^2 + 4x^2) + 12\pi x\Delta x^2 + 4\pi\Delta x^3}{12} \\ &\quad - \frac{8\pi x^3 + 3\pi\Delta x(d^2 + 4x^2) + 12\pi x\Delta x^2 + 4\pi\Delta x^3}{12} \end{aligned}$$

A szeletek térfogatának értéke  $x$  függvényében változik. Használat előtt a modellt át kell számolni tömeg értékekre, majd a mérendő izotóp természetes előfordulási gyakoriságával atomszámmra.

A számolásnál az arany és az ezüst megfelelő tömbi sűrűségével számoltam. A homogén ötvözetek esetén ez az érték nem ismert, ezért ezt az elemek molaránya és a sűrűsége alapján becsültem meg.



**53. ábra.** Számított és mért nagy időfelbontású (20  $\mu$ s) jelprofilok különböző szerkezetű arany és ezüst kétfémes nanorészecskék esetén. Az a) és a b) ábrák egy Au-Ag 40:60 arányú, homogén szerkezetű nanoötvözetre vonatkoznak, míg a c) és a d) ábrák egy Au-Ag mag-héj (50 nm Au mag és 15 nm vastag Ag héj) szerkezetű. A bemutatott jelprofilok olyan jelek átlagából épülnek fel, amelyek integrált jelintenzitása azonos részecskemérethez rendelhető. A számított jelprofilok a szövegben leírt egyszerű geometriai számításokon alapulnak

A 53/a és 53/c ábrák mutatják be a számított modell időprofilokat. Az adatok nem tartalmazzák az ionizációs és a detektálási hatékonyság korrekciókat. A modell számítások alapjául szolgáló részecskék méréséből kapott átlagos jeleket a 53/b és a 53/d ábrák mutatják be. A mérések a lehető legnagyobb felbontással (20  $\mu$ s) történtek a részletes jelprofilok elérése érdekében, ezért az arany és az ezüst izotópok párhuzamos mérése nem volt kivitelezhető. A részecskék teljes áthaladási ideje a korábbi eredményekkel összhangban megközelítőleg 400  $\mu$ s volt. Természetesen a vázolt modelltől nem lehet elvárni, hogy nagy pontossággal jósolja meg a mérhető időprofilokat, de az 53. ábra azt támasztja alá, hogy 1) egyértelműen van hasonlóság a számított és a mért jelprofilok között, illetve 2) a homogén ötvözet és a mag-héj szerkezetű részecskék egyértelműen megkülönböztethetők egymástól.

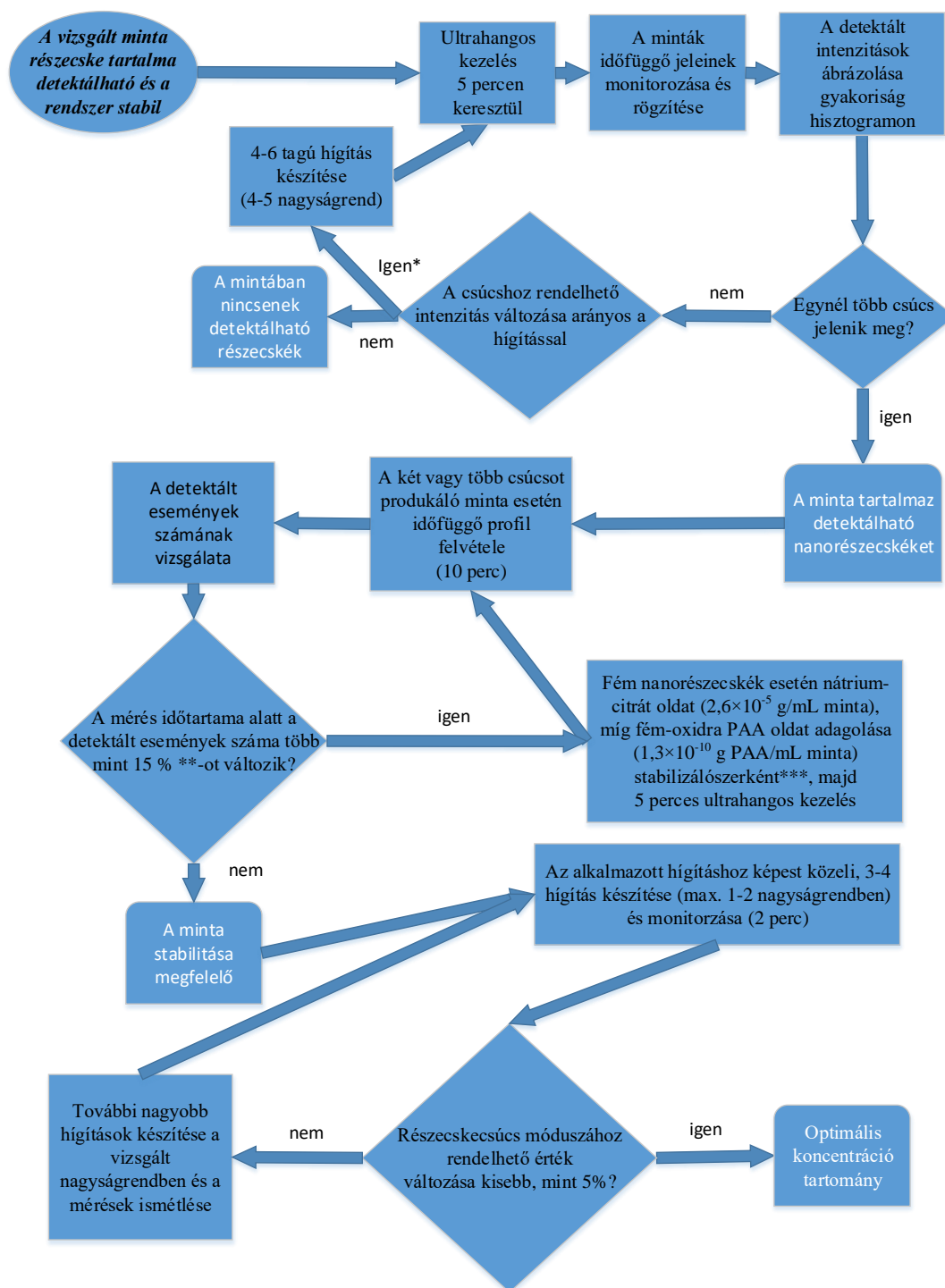
A komponensek jelszélessége a részecskén belül a homogén ötvözeteknél egyenlőnek mutatkozik (53/a és 53/b ábrák).

Ezzel szemben a mag-héj szerkezet vizsgálatakor a héjat felépítő elem jelprofilja szélesebb, mint a magé (a mag elem jelének FWHM értéke közel 20%-kal kisebb érték), valamint a jel alakjára jellemző egy plató (53/c és 53/d ábrák). Az 53/d ábrán megfigyelhető mérési adatok azt mutatják, hogy az ezüst héj jele az aranyéhoz képest szélesebb ugyan, de az arany ionfelhőjének kiszélesedése megnyúlt áthaladási időt okoz. A korábbi eredmények alapján az arany mag 10%-kal nagyobb áthaladási időt produkál, mint ezüst esetén. Ez a hatás azt eredményezi, hogy a modellen azonítható jellegzetességek kis mértékben torzulva jelennek meg a mért jelprofilokon. A tapasztalatok alapján tehát a nagy időfelbontású spICP-MS mérésekkel nyerhető jelprofilok szélességének és alakjának tanulmányozásával egyértelműen megállapítható, hogy a vizsgált kétfémes részecske homogén ötvözet vagy mag-héj szerkezetű. Mag-héj szerkezet esetén az is meghatározható, hogy melyik elem alkotja a részecske magját.

### ***5.5. Általános mintaelőkészítési és mérési protokoll***

Doktori kutatómunkám során arra a következtetésre jutottam, hogy habár minden, rutin feladatokra alkalmazott ICP-MS berendezéssel elméletileg kivitelezhetők az egyrészecskés ICP-MS mérések, de az értékelhető eredmények elérése érdekében számos megfontolást szem előtt kell tartani. A mérés sikerességének feltétele, hogy a mintában legyenek jelen detektálható nanorészecskék és a rendszer stabil legyen (ne következzen be a mérés ideje alatt aggregáció vagy ülepedés). A következőkben mintaelőkészítési és mérési lépéseket leíró protokollt mutatok be.

Az első fontos feladat a műszer tisztaságának ellenőrzése a mérendő izotópra nézve. Mivel a lehető legalacsonyabb háttérjel elérése a cél a méretkimutatási határ alacsony értéken tartása érdekében, ezért a műszerben felhalmozódott szennyeződések kimosása szükséges. Ezt a lépést abban az esetben is ajánlott elvégezni, ha a közelmúltban nem zajlottak az adott elemre vonatkozó mérések, hiszen a korábbi minták mátrixa is tartalmazhatta ezt az izotópot, illetve nem szabad megfeledkeznünk az izobár zavarást okozó szennyező komponensek jelenlétéről sem. Ebből a célból egyszerűen monitorozzuk a mérendő izotóp tömegét 10 percen keresztül. Amennyiben a mérés utolsó 5 percében a detektált jelek intenzitása nem csökken 5%-nál többet, akkor a műszer tisztasága megfelelőnek tekinthető. Amennyiben ez nem valósul meg, akkor újabb 10 perc mosás végrehajtása javasolt az aktuális elem kimosását leginkább elősegítő gyenge sav felhasználásával.



**54. ábra.** Folyamatábra ismeretlen koncentrációjú minta spICP-MS mérésére

A folyamatot természetesen a műszer tisztaságának ellenőrzése szükséges, hogy megelőzzön a vizsgálni kívánt izotópra(okra) nézve. \*Amennyiben a folyamatban harmadszor is ehhez a válaszhoz jutunk akkor a minta oldott anyag tartalma mellett a részecskék mennyisége elhanyagolhatóan kicsi. A mérési idő drámai meghosszabbításával (30-60-120 perc) javítható a mérés statisztikája, így lehetőség nyílik a részecskékhez tartozó jelek azonosítására. \*\*A küszöbérték meghatározásához a 240 nm-es PAA-val stabilizált ZnO részecskék stabilitás tesztjének eredményét használtam, mivel a nagyméretű részecskék ülepedése mindenképpen bekövetkezik az idő múlásával. \*\*\* Természetesen a stabilizálószer mennyisége összhangban kell, hogy legyen a részecskék számával, de tapasztalataim alapján a fent említett mennyiségek az spICP-MS módszer teljes optimális koncentráció tartományára nézve érvényesek

A nyers adatok kiértékeléséhez szükség van egy olyan programra, amely statisztikai számítások elvégzésére alkalmas. Az idő-jelintenzitás adatpárok ábrázolásával megkaphatjuk az időprofilt, amelynek felbontását a méréskor alkalmazott integrációs idő szabja meg. Egy sikeres mérés esetén a detektált intenzitások gyakoriság hisztogramon ábrázolva megmutatják, hogy milyen értékek rendelkeznek a háttérhez. Az első csúcsot alkotó jelekre eloszlásgörbét illesztve megkapjuk az erre jellemző intenzitást. A részecskecsúccsal (csúcsokkal) ugyanígy járunk el. A módusz értékek megállapítását követően a részecskékre jellemző intenzitást a háttérjelre jellemző értékkel korrigáljuk. Az eredmény megbízhatóságának biztosítása érdekében a háttérjelet csökkenteni szükséges a mérés során. A háttércsúcs és a részecskecsúcs között adódik egy minimum, amely értéknél nagyobb intenzitások gyakorisága adja a detektált események számát.

A zavarás természetétől függően eltérő mértékben csökkenthető konstans jelek a méretkimutatási határt is jelentősen befolyásolják. A részecskék méretének meghatározására a fent leírtak szerint 3-6 különböző méretű nanorészecske standard mérését kell végrehajtani, majd a háttérkorrekcióval kapott jellemző jelintenzitásokat a részecskeméret függvényében ábrázolni. A méretkimutatási határ megállapításához szükség van egy vak minta mérésére is, amely szórásának  $3\sigma$ -át kell meghaladnia a legkisebb kimutatható részecske által szolgáltatott jelnek. Ezt követően a kalibrációs egyenes alapján könnyedén számíthatók az ismeretlen mintában található részecskék mérete is.

## 6. Összefoglalás

Változatos összetételű, szerkezetű és méretű nanorészecskét tartalmazó diszperziókkal végzett spICP-MS kísérleteim során feltártam az ezen új mérés technika jelképzésének több részletét és több kísérleti paraméter tekintetében is meghatároztam azok optimális értékét. A mintaelőkészítés, adatkiértékelés lehetőségeivel, hatásaival is behatóan foglalkoztam. Reményem szerint eredményeim hozzájárulnak ahhoz, hogy a teljesítőképes spICP-MS módszer egyre szélesebb körben nyerjen analitikai alkalmazást.

Doktori munkám során különböző, jól definiált méretű, gömb alakú arany és ezüst nanodiszperzió standardok segítségével vizsgáltam a főbb kísérleti paraméterek hatását az spICP-MS mérések analitikai teljesítőképességére nézve. Az integrációs idő, a méret, a koncentráció és a mérési idő összefüggéseit vizsgálva megállapítottam, hogy összehangolásukkal akár 100-110%-os érzékenység növekedés is elérhető az oldatos mérésekhez használatos beállításokhoz képest, amely a méretkimutatási határt akár 25-30%-kal is képes csökkenteni.

A plazmateljesítmény hatásának tanulmányozása során fény derült arra, hogy 1000 W alatt a nanorészecskék tökéletes lebomlásához már nem elegendő a plazma hőmérséklete. A bekövetkező ionizációs hatékonyság csökkenés miatt a 20-30 nm méretű részecskék jelei a háttérjelbe vesznek. Az általam vizsgált mérettartományba eső részecskék detektálásához minimum 1300-1500 W teljesítmény alkalmazása szükséges. A plazmateljesítmény növelésével a jelintenzitások és a detektált részecskék száma is monoton módon növekedett. Értelemszerűen a detektált részecskék száma 1450-1550 W alkalmazásakor telítésbe hajlott. Ennek oka a plazma egyre növekvő hőmérséklete, ami a részecskék egyre javuló mértékű ionizációját eredményezi. Így javítható a mérés érzékenysége, és nem csak a kisebb méretű, hanem a nagyobb méretű részecskék detektálhatósága is kedvezőbbnek bizonyul.

Eredményeim azt mutatták, hogy a plazma mintázási mélység optimalizálásával nem csak a méretkimutatási határok csökkenthetők jelentősen (25-30%-kal), hanem javul a méretfelbontás is (a különböző méretű részecskék elkülönülése a méreteloszlási diagramon). A mintázási mélység csökkentése a kompromisszumos 10 mm értékről egyértelműen a háttérjelek szórásának emelkedésével jár, de ennek mértéke csekély – ennél sokkal jelentősebb a teljesítőképesség javulásának mértéke. Amikor azonos izotóp esetén összevettem az oldatminták és nanoszolok mérése számára optimális mintázási mélység értékeket, azt tapasztaltam, hogy ezekben nincs jelentős eltérés.

Az optimális érték kismértékben függ a részecskemérettől, a plazmateljesítménytől, az analit ionizációs potenciáljától és atomtömegétől. Az optimális érték arany és ezüst részecskékre is 4-5 nm körüli értéknek adódott.

Nagy időfelbontású ( $\mu\text{s}$ ) mérésekkel megmutattam, hogy a nanorészecskék ionfelhőjének áthaladási ideje a részecskemérettel lineárisan változik a 20-100 nm mérettartományban. Emellett azt is bizonyítottam, hogy a részecske jelének hossza a részecske anyagi minőségétől (disszociációs energiájától, ionizációs energiájától és atomtömegétől) is függ. Arany esetében például mintegy 66%-kal hosszabb áthaladási időket regisztráltam, mint azonos méretű ezüst részecskéknél.

A porlasztógáz (carrier gas) és az aeroszol hígító gáz (HMI gas) együttes hatását tanulmányoztam MicroMist mikrokonzentrikus porlasztó alkalmazásával és megállapítottam, hogy a porlasztó működési tartományán belüli optimalizálással érdemi teljesítményjavulás nem érhető el a szokásos beállításokhoz képest. A nanoszorból keletkező aeroszol hígítására a HMI gázáramlás csak igen korlátozottan (legfeljebb kétszeres hígítás elérésére) alkalmas, és akkor is csak abban az esetben, ha növelésével arányosan csökkentjük a porlasztógáz áramlási sebességét, ami viszont előnytelenül lecsökkenti a mérés érzékenységét és a detektálási események számát.

Bebizonyítottam, hogy a kinetikus energia diszkriminációt megvalósító, hélium gázzal működő ütközési cella alkalmazása a jel várható csökkenése ellenére nem rontja le számottevően az spICP-MS módszer teljesítőképességét, illetve nem befolyásolja érdemben a többi műszerparaméter optimális értékét. Kísérleteim szerint az ütközési cella nem okozza az ionfelhő áthaladási idejének jelentős megváltozását és nem növeli a mérések szórását (3-5 %RSD) akkor sem, ha a mért jelek intenzitása igen alacsony, akár 50-nél is kisebb.

A mérési paraméterek optimalizálása révén általam elért méretkimutatási határok (Au 13 nm, Ag 26 nm, Pt 17 nm, ZnO 18 nm, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 15 nm, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 39 nm) az spICP-MS irodalomban leírt legjobb kimutatási határok közé tartoznak.

Többféle méretű, gömb alakú fém (Au, Ag) és fémoxid (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO) anyagú nanorészecskéket tartalmazó nanoszorok vizsgálata révén ötféle típusát azonosítottam az spICP-MS méréseket befolyásoló lehetséges spektrális zavaró hatásoknak. Megmutattam, hogy a fellépő izobár és poliatomos adduktumoktól származó zavarások lehetséges forrása az oldottanyagtartalom, a plazma és a minta közege (pl. a stabilizálószer, prekursor maradványok, az oldószer stb.) és összetett részecskék esetén a mintakomponensek.

Minden típus esetében megmutattam, hogy milyen módszerrel lehetséges ezen zavarások jelentős csökkentése vagy eliminálása, elsősorban a minta hígítása, az ütközési cella használata, illetve megfelelő adatkiértékelés alkalmazásával.

Adatkiértékelési eljárást és ennek megvalósítására szolgáló számítógépes programot dolgoztam ki a nagy időfelbontású HR-spICP-MS mérések során keletkező nagy mennyiségű, akár több millió adatpontból álló időfüggő jelprofil sorozatok feldolgozására. A program segítségével azonosíthatók és szűrhetők a részecske detektálási események, meghatározható az ionfelhő áthaladási ideje, megállapítható a jelprofil alakja és jelentősen könnyebbé válik a kinyert adatok statisztikai elemzése.

Rúd és gömb alakú nanorészecskék nagyfelbontású időfüggő jelprofilját összehasonlítva megállapítottam, hogy a jelprofilok között jellegzetes különbségek mutathatók ki. A plazmába jutó részecskék szabad forgása miatt kialakuló ionfelhő áthaladási idők szélsőértékei gömbszimmetrikus részecskéknél nagyon hasonlóak, azonban a tengelyes szimmetriájú rúd alakú részecskéknél ezek jelentősen eltérőek. Az adatok statisztikai kiértékelése révén új analitikai módszert dolgoztam ki a részecskék térfogatának, alakjának és méreteinek meghatározására. A módszer alkalmazhatóságát és pontosságát nyolcféle, különböző méretű és méretarányú ( $AR = 1,50, 1,95, 2,25, 2,45, 2,63, 3,21, 3,80, 4,57$ ) arany nanorúd jellemző méretarányainak és méreteinek meghatározásával demonstráltam. A kapott értékek mindössze 6% eltérést mutattak a lényegesen körülményesebb TEM mérések adataitól.

A nagyfelbontású időfüggő jelprofilok kiértékelésével információkat szereztem a nanorészecskék szerkezetére vonatkozóan. Kereskedelmi forgalomban megtalálható jól karakterizált, illetve frissen szintetizált homogén ötvözet és mag-héj szerkezetű, gömb alakú, Au-Ag kétfémes nanorészecskék segítségével mutattam be, hogy az spICP-MS módszerrel megbízhatóan alkalmazható az egyfémes, továbbá a mag-héj és ötvözet típusú kétfémes nanorészecskék megkülönböztetésére. Továbbá a mag-héj szerkezet esetén megállapítható a mag, illetve a héj anyagi minősége és mérete is.



## 7. Summary

During my spICP-MS experiments using a range of nanoparticles with different composition, structure and size, I shed light onto some details of the signal formation mechanisms of this novel nanoparticle characterization technique and also determined the optimal value of several experimental parameters from the point of view of analytical performance. I also addressed the problems and effects of sample preparation and data evaluation. It is my hope that my results will contribute to the expected spread of the applications of the powerful spICP-MS technique.

Among others, my experiments revealed that the optimization of integration time, plasma sampling depth, plasma RF power, particle concentration and duration of measurement, with attention paid also to the particle size range can cause a 100-110% increase in sensitivity compared to the settings used for the solution mode. As a result, the size detection limit can be reduced by 25-30%. Clearly the highest possible (1400-1550 W) plasma RF power is the most beneficial for sp-ICP-MS measurements. By optimizing the plasma sampling depth, not only the size detection limits can be significantly reduced, but the size resolution also becomes higher. The optimal value of plasma sampling depth was found to be slightly dependent on the particle size, plasma power, analytical ionization potential, and atomic mass. The optimal value for gold and silver particles was around 4-5 mm, as opposed to the 8-10 mm compromise value typically used in solution mode.

Using high time-resolution ( $\mu\text{s}$ ) measurements, I showed that the transition times of the ion-clouds change linearly with the particle size in the range of 20 to 100 nm. I also demonstrated that the duration of the particle signal time profile depends on the material of the particle (dissociation energy, ionic energy and atomic mass). For example, in case of gold, I registered about 66% longer transition times than silver nanoparticles of the same size.

I also studied the combined effect of the carrier gas and the aerosol dilution gas (HMI gas) using MicroMist microconcentric atomizer, and I showed that a performance improvement is not achievable within the operating range of nebulizer. The dilution rate of aerosols achievable with the use of HMI dilution gas flow is very limited (up to a factor of two only) – in addition to this, the flow rate of the nebulizer gas has to be reduced proportionally, which reduces the sensitivity and the number of detection events.

I proved, that using the helium collision cell the does not degrade the performance of the spICP-MS method significantly and also does not affect the optimal value of other instrument parameters. According to my results, the collision cell does not cause a significant change in the transition time of the ion cloud and does not increase the standard deviation of the measurements (3-5% RSD), even if the measured signal intensity is very low, less than 50.

After optimization of the measurement parameters, the best size detection limits ever described in the spICP-MS were achieved (Au 13 nm, Ag 26 nm, Pt 17 nm, ZnO 18 nm, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 15 nm, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 39 nm).

I also studied the potential types of spectral interference associated with nanodispersions and their prospective ways of elimination. I have shown that five different sources of such interferences can exist. This source list includes *i*) dissolved matter, *ii*) plasma and solvent, *iii*) synthesis residues, *iv*) stabilizers, and *v*) particle components. For each type of these interferences, I demonstrated that a combination of dilution, the use of the helium collision cell, and appropriate data evaluation can help to remedy the situation. Experimental examples were shown for ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles.

Data evaluation procedures and a computer program have also been developed for the purpose of handling large quantities of TRA data (millions of data points) obtained from high-resolution HR-spICP-MS measurements. The program can be used to identify and separate particle detection events, determine the transition time of the ion-cloud, establish the shape of the signal profile, and statistically analyze the recovered data significantly.

By comparing the high resolution time-dependent signal profile of rod-shaped and spherical nanoparticles, I identified significant differences between the shape of the signals. By the statistical evaluation of the data, I developed a new analytical method to determine the volume, shape and dimension of nanorod particles. The applicability and accuracy of the method was determined by eight nanorod samples with different size and aspect ratios. The results obtained with spICP-MS showed less than 6% deviation from data obtained from TEM measurements.

Via the evaluation of the high resolution time-dependent signal profiles, I also successfully gained information on the structure of the nanoparticles. I proved that the spICP-MS method can be applied to distinguish between mono- and bimetallic particles, homogenous alloy and core-shell structures.

Furthermore, in the case of the core-shell structure, it is possible to determine the material quality and size of both the core and the shell.

## 8. Hivatkozások

- [1] J. Lambert, T. Nakano, S. Law, J. Elsey, D.R. McKenzie, N. Suchowerska, *Med Phys*, 34, 1759-1765, 2007
- [2] C. Sun, J. Liu, Y. Gong, D.P. Wilkinson, J. Zhang, *Nano Energy*, 33, 363-386, 2017
- [3] C. Degueldre and P.-Y. Favarger, *Coll Surf A*, 217, 137–142, 2003
- [4] M. Hosokawa, K. Nogi, M. Naito, T. Yokoyama, *Nanoparticle Nanotechnology Handbook*, Elsevier, Első kiadás, 1, 10, 2007
- [5] M. Hosokawa, K. Nogi, M. Naito, T. Yokoyama, *Nanoparticle Nanotechnology Handbook*, Elsevier, Első kiadás, 1, 5, 2007
- [6] S. Miwa, *Powder Sci Eng*, 11, 50, 1979
- [7] N.G. Stanley-Wood, *Enlargement and Compaction of Particulate Solids*, Butterworths, 12, 1983
- [8] Y. Arai, *Chemistry of power production*, Chapman and Hall, 5.3 fejezet, 214-220, 1996
- [9] W. Zidong, T. Longhua, H.T. Li, L. Jinghong, L. Yi, *Angew Chem Int Edit*, 51, 9078–9082, 2012
- [10] M. Hosokawa, K. Nogi, M. Naito, T. Yokoyama, *Nanoparticle Nanotechnology Handbook*, Elsevier, Első kiadás, 1, 14, 2007
- [11] K. McNamara, S.A.M. Tofail, *Adv Phys: X*, 2, 54-88, 2017
- [12] L. Tun-Donga, Z. Ji-Wena, S. Gui-Fanga, F. Tian-Ea, W. Yu Huab, *Chinese Phys B*, 24, 965-972, 2015
- [13] L. Bu, N. Zhang, S. Guo, X. Zhang, J. Li, J. Yao, T. Wu, G. Lu, J-Y Ma, D Su, X. Huang, *Science*, 354, 1410-1414, 2016
- [14] D. Mijatovic, J. C. Eijkel, A. van den Berg, *Lab Chip*, 5, 492-500, 2005
- [15] Z. Li, J.C. Barnes, A. Bosoy, J.F. Stoddart, J.I. Zink, *Chem. Soc. Rev*, 41, 2590-2605, 2012
- [16] C. Urata, Y. Aoyama Y, A. Tonegawa, Y. Yamauchi, K. Kuroda, *Chem. Commun. (Camb)*, 14, 5094-5096, 2009
- [17] A. P. Reverberi, Email, N. T. Kuznetsov, V. P. Meshalkin, M. Salerno, B. Fabiano, *Theor Found Chem Eng*, 50, 59-66, 2016

- [18] M. Hosokawa, K. Nogi, M. Naito, T. Yokoyama, *Nanoparticle Nanotechnology Handbook*, Elsevier, Első kiadás, 2, 76-77, 2007
- [19] L. Manna, E. C. Scher, A. P. Alivisatos, *J Am Chem Soc*, 122, 12700-12706, 2000
- [20] N. Zhou, L. Polavarapu, N. Gao, Y. Pan, P. Yuan, Q. Wangbc, Q.-H. Xu, *Nanoscale*, 5, 4236–4241, 2013
- [21] R. McCaffrey, H. Long, Y. Jin, A. Sanders, W. Park, W. Zhang, *J Am Chem Soc*, 136, 1782–1785, 2014
- [22] H. Zeng, X-W Du, S.C. Singh, S. A. Kulinich, S. Yang, J. He, Weiping Cai, *Adv Funct Mater*, 22, 1333–1353, 2012
- [23] B. Hopp, G. Kecskeméti, T. Smausz, T. Ajtai, A. Filep, N. Utry, A. Kohut, Z. Bozóki, G. Szabó, *Applied Physics A*, 107, 429-435, 2012
- [24] W. Cao, Skyspring Nanomaterials, Inc., Synthesis of Nanomaterials by Laser Ablation, Skyspring Nanomaterials, 2010
- [25] A. Kohut, L. Ludvigsson, B.O. Meuller, K. Deppert, M.E. Messing, G. Galbács, Zs. Geretovszky, *Nanotechnology*, 28, 475603, 2017
- [26] A. Kohut, L. P Villy, T. Ajtai, Zs Geretovszky, G Galbács, *J Aer Sci*, 118, 59-63, 2018
- [27] R. Feng, N. V. Geutjens, J. Thang, J. Li, X. Guo, A. Kéri, S. Basak, G. Galbács, G. Biskos, H. Nirschl, H.W. Zandbergen, E. Brück, A. Schmidt-Ott, *ACS Appl Mater Interfaces*, 10, 6073–6078, 2018
- [28] H. Wu, Q. Li, *J Adv Ceram*, 1, 130–137, 2012
- [29] G.B. Schaffer, P.G. McCormick, *Appl Phys Lett*, 55, 45-46, 1989
- [30] Britain. RloG. *Quart J Science*, Literature and the Arts. Vol. VIII. London, 1820.
- [31] Y. Leng, L. Fu, L. Ye, B. Li, X. Xu, X. Xing, J. He, Y. Song, C. Leng, Y. Guo, X. Ji, Z. Lu, *Sci Rep UK*, 6, 1-11, 2016
- [32] T. Klaus, R. Joerger, E. Olsson, C.G. Granqvist, *Natl Acad Sci*, 96, 13611-13614, 1999
- [33] S. Shankar, A. Ahmad, M. Sastry, *Biotechnol Prog*, 19, 1627-1631, 2003
- [34] G. Singaravelu, J. Arockiamary, K. Ganesh, K. Govindaraju, *Colloids Surf B Biointerfaces* 57, 97-101, 2007
- [35] W. Shenton, T. Douglas, M. Young, G. Stubbs, S. Mann, *Adv Mater*, 11, 253-256, 1999
- [36] M.C. Roco, *J Nanoparticle Res*, 13, 427–445, 2011
- [37] N. Vigneshwaran, P.V. Varadarajan, R.H. Balasubramanya, *Nanotechnologies for the Life Sciences*, 5.4, 2010

- [38] S. Raj, S. Jose, U.S. Sumod, M. Sabitha, *J Pharm Bioallied Sci*, 4, 186–193, 2012
- [39] M. Bruchez, M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, A.P. Alivisatos, *Science*, 281, 2013–2016, 1998
- [40] C. Mah, I. Zolotukhin, T.J. Fraites, J. Dobson, C. Batich, B. Byrne, *J Mol Therapy*, 1, S239, 2000
- [41] R. Mahtab, J.P. Rogers JP, Murphy CJ. *J Am Chem Soc.*, 117, 9099–9100, 1995
- [42] R.S. Molday, D. MacKenzie, *J Immunol Methods*, 52, 353–367, 1982
- [43] J. M. Nam, C. C. Thaxton, C. A. Mirkin, *Science*, 301, 1884–1886, 2003
- [44] J. Yoshida, T. Kobayashi, *J Magn Magn Mater*, 194, 176–184, 1999
- [45] B. Karmakar, K. Rademann, A.L. Stepanov, Glass Nanocomposites: Synthesis, Properties and Applications, *Elsevier*, 2.3 fejezet, 62-65, 2016
- [46] S.Y. Moon, T. Kusunosea, T. Sekino, *Mater Lett*, 63, 2038-2040, 2009
- [47] C. Lourenco, M. Teixeira, S. Simões, R. Gaspar, *Int J Pharm*, 138, 1-12, 1996
- [48] H. Bönnemann, R.M. Richards, *Eur J Inorg Chem*, 2001, 10, 2455–2480, 2001
- [49] A.M.H. González, M.C. Villalobos, J. García-Serrano, A.A.P. Cid, *J Am Chem Soc*, 4, 330-339, 2016
- [50] P. Hirschle, T. Preiß, F. Auras, A. Pick, J. Völkner, D. Valdepérez, G. Witte, W.J. Parak, J.O. Rädler, S. Wuttke, *Cryst Eng Comm*, 18, 4359-4368, 2016
- [51] P. Whitfield, L. Mitchell, *Int J Nanosci*, 6, 757-763, 2004
- [52] P. Maffre, K. Nienhaus, F. Amin, W. J. Parak, G. U. Nienhaus, *Beilstein J Nanotechnol*, 2, 374–383. 2011
- [53] C. Röcker, M. Pötzl, F. Zhang, W.J. Parak, G.U. Nienhaus, *Nat Nanotechnol*, 4, 577–580, 2009
- [54] N. Yan N, Z. Zhu, L. Jin, W. Guo, Y. Gan, S. Hu, *Anal Chem*, 12, 6079-87, 2015
- [55] J.C. Giddings, *Science*, 260, 1456-1465, 1993
- [56] R. García, 7700x Detection Limits in Standard mode, User Manual, Agilent Technologies, 2012
- [57] S. Chady, T. Robert, *Supplement Solutions for Materials Analysis*, 33, 10, 32-39, 2015
- [58] U.K. Borchet, W. Dannecker, *J Aerosol Sci*, 23, 417-420, 1992
- [59] W.D. Davis, *J Vac Sci Technol*, 10, 278, 1973
- [60] W.S. Lassiter, A.L. Moen, In situ mass analysis of particles by surface-ionization mass spectrometry. *NASA Tech Memo*, NASA TM X-3122, 1974

- [61] C. A. Noble, Kimberly A. Prather, *Mass Spectrom Rev*, 19, 248-274, 2000
- [62] J. McCarthy, C. Degueldre, Characterisation of Environmental Particles, vol. 2, Lewis Publishers, Chelsea MI, Chapter 6, 247-315, 1993
- [63] C. Degueldre and P.-Y. Favarger, *Talanta*, 62, 1051–1054, 2004
- [64] C. Degueldre, P.Y. Favarger, R. Ross and S. Wold, *Talanta*, 68, 623–628, 2006
- [65] A. Bogaerts, M. Aghaei, Inductively coupled plasma-mass spectrometry: insights through computer modeling, *J Anal At Spectrom*, 32, 233, 2017
- [66] F. Laborda, J. Jiménez-Lamana, E. Bolea, J.R. Castillo, *J Anal At Spectrom*, 26, 1362, 2011
- [67] M.D. Montano, J.W. Olesik, A.G. Barber, K. Challis, J.F. Ranville, *Anal Bioanal Chem*. 408, 5053-5074, 2016
- [68] R.W.Wood, L.H. DeCastro, H.W. Haynes Bosch, Nebulized aerosols containing nanoparticle dispersions, Alkermes Pharma Ireland Ltd, 1995
- [69] P. Goodall, M.E. Foulkes, L. Ebdon, *Spectrochim Acta B*, 48, 1563–1577, 1993
- [70] H.E. Pace, N.J. Rogers, C. Jarolimek, V.A. Coleman, C.P. Higgins, J.F. Ranville, *Anal Chem*, 83, 9361–9369, 2011
- [71] P.J. Gray, Nanoparticle characterization, fundamental studies and computer simulations of dynamic reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry, Ph.D. thesis, Ohio State University, 47 H. E., 2011
- [72] R.M. Barnes, R.G. Schleicher, *Spectrochim Acta B*, 30, 109–134, 1975
- [73] C. Degueldre, P.-Y. Favarger, *Talanta*, 62, 1051–1054, 2004
- [74] A. Hineman, C. Stephan, *J Anal At Spectrom*, 29, 1252-1257, 2014
- [75] I. Abad-Álvaro, E. P. Vázquez, E. Bolea, P. Bermejo-Barrera, J. Castillo, F. Laborda, A Comparison of Microsecond vs. Millisecond Dwell Times on Particle Number Concentration Measurements by Single Particle ICP-MS, Application Note, Perkin Elmer Inc. Waltham, 2016
- [76] B. Franze, I. Strengae, C. Engelhard, *J Anal At Spectrom*, 27, 1074-1083, 2012
- [77] S. Gschwind, L. Flamigni, J. Koch, O. Borovinskaya, S. Groh, K. Niemax and D. Gunther, *J Anal At Spectrom*, 26, 1166–1174, 2011
- [78] S. Lee, X. Bi, R.B. Reed, J.F. Ranville, P. Herckes, P. Westerhoff, *Environ Sci Technol*, 48, 10291–10300, 2014
- [79] J.W. Olesik, P.J. Gray, *J Anal At Spectrom*, 27, 1143–1155, 2012
- [80] J. Liu, K.E. Murphy, R.I. MacCuspie, M.R. Winchester, *Anal Chem*, 86, 3405–3414, 2014

- [81] K. Niemax, *Spectrochim Acta B*, 76, 65–69, 2012
- [82] C.C. Garcia, A. Murtazin, S. Groh, V. Horvatic, K. Niemax, *J Anal At Spectrom*, 25, 645–653, 2010
- [83] O. Borovinskaya, M. Aghaei, L. Flamigni, B. Hattendorf, M. Tanner, A. Bogaerts, D. Gunther, *J Anal At Spectrom*, 29, 262–271, 2014
- [84] F. Laborda, E. Bolea, J. Jiménez-Lamana, *Anal Chem*, 86, 2270–2278, 2014
- [85] W-W Lee, T. Chan, *J Anal At Spectrom*, 30, 1245–54, 2015
- [86] C.C. Garcia, A. Murtazin, S. Groh, M. Becker, K. Niemax, *Spectrochim Acta B*, 65, 80–85, 2010
- [87] J.B. French, B. Etkin, R. Jong, *Anal Chem*, 66, 685–691, 1994
- [88] J.W. Olesik, S.E. Hobbs, *Anal Chem*, 66, 3371–3378, 1994
- [89] A.R. Montoro Bustos, E.J. Petersen, A. Possolo, M.R. Winchester, *Anal Chem*, 87, 8809–8817, 2015
- [90] J.G. Mehtala, D.Y. Zemlyanov, J.P. Max, N. Kadasala, S. Zhao, A. Wei, *Langmuir*, 30, 13727–13730, 2014
- [91] D. Rioux, M. Meunier, *J Phys Chem C*, 119, 13160–13168, 2015
- [92] F. Laborda, J. Jiménez-Lamana, E. Bolea, J.R. Castillo, *J Anal At Spectrom*, 28, 1220, 2013
- [93] E.G. Yanes, N.J. Miller-Ihli, *Spectrochim Acta B*, 60, 555 – 561, 2005
- [94] J. Sneddon, *Sample Introduction in Atomic Spectroscopy*, Elsevier Science, ISBN 0444565787, első kiadás, 1990
- [95] J. Cazes, *Analytical Instrumentation Handbook*, Third Edition, ISBN 9780824753481, 2004
- [96] S. Nukiyama and Y. Tanasawa, E. Hope, Transl. (Defense Research Board, Department of National Defense: Ottawa, Canada), Report No. 4, 1950
- [97] A.M. Butz, M.G. Tsoukleris, M. Donithan, V.D. Hsu, I. Zuckerman, K.E. Mudd, R.E. Thompson, C. Rand, M.E. Bollinger, *Arch Pediatr Adolesc Med*, 160, 622–628, 2006



- [98] T.E. Corcoran, J.H. Dauber, N. Chigier, A.T. Iacono, *J Aerosol Med*, 15, 271-282, 2002
- [99] J. Tuoriniemi, G. Cornelis, M. Hasselov, *J Anal At Spectrom*, 29, 743–52, 2014
- [100] H.E. Pace, N.J. Rogers, C. Jarolimek, V.A. Coleman, E.P. Gray, C.P. Higgins, J.F. Ranville, *Environ Sci Technol*, 46, 12272–12280, 2012
- [101] D. Mozhayeva, I. Strengé, C. Engelhard, *Anal Chem*, 89, 7152-7159, 2017
- [102] I. Strengé, C. Engelhard, *J Anal At Spectrom*, 31, 135-144, 2016
- [103] M.D. Montaña, H.R. Badiei, S. Bazargan, J.F. Ranville, *Environ Sci Nano*, 1, 338-346, 2014
- [104] G. Horlick, H. Tan, M.A. Vaughan, C.A. Rose, *Spectrochim Acta B*, 40, 1555–1572, 1985
- [105] F. Vanhaecke, R. Dams, C. Vandecasteele, *J Anal At Spectrom*, 8, 433–438, 1992
- [106] F. Vanhaecke, P. Degryse (Eds.), *Isotopic Analysis: Fundamentals and Applications Using ICP-MS*, Wiley, 2012
- [107] M. Aghaei, H. Lindner, A. Bogaerts, *J Anal At Spectrom*, 28, 1485–1492, 2013
- [108] K.S. Ho, W.W. Lee, W.T. Chan, *J Anal At Spectrom*, 30, 2066–2073, 2015
- [109] M.A. Vaughan, G. Horlick, S.H. Tan, *J Anal At Spectrom*, 2, 765–772, 1987
- [110] S. Wilbur, C. Jones, Simple, Reliable Analysis of High Matrix Samples According to US EPA Method 6020A using the Agilent 7700x ICP-MS, Application Note No. 5990-5514EN, Agilent, 2010.
- [111] O.V. Kharissova, B.I. Kharisov, V.M. Jiménez-Pérez, B. Muñoz Flores, U.O. Méndez, *RSC Adv*, 3, 22648–22682, 2013
- [112] B.H. Kim, M.J. Hackett, J. Park, T. Hyeon, Synthesis, *Chem Mater*, 26, 59–71, 2014
- [113] K. Zarschler, L. Rocks, N. Licciardello, L. Boselli, E. Polo, K.P. Garcia, L. De Cola, S. Holger, K.A. Dawson, *Nanomed.: Nanotechnol, Biol Med*, 12, 1663–1701, 2016
- [114] M.D. Montaña, J.W. Olesik, A.G. Barber, K. Challis, J.F. Ranville, *Anal Bioanal Chem*, 408, 5053–5074, 2016
- [115] I. Benesova, K. Dlabkova, F. Zelenak, T. Vakulovis, V. Kanicky, J. Preisler, *Anal Chem*, 88, 2576–2582, 2016

- [116] S. Sannac, S. Tadjiki, E. Moldenhauer, Single particle analysis using the Agilent 7700x ICP-MS, Application Note No. 5991-2929EN, Agilent, 2013.
- [117] L. Flamigni, J. Koch, D. Günther, *Spectrochim B*, 76, 70–76, 2012
- [118] G.C.Y. Chan, Z. Zhu, G.M. Hieftje, *Spectrochim Acta B*, 76, 77–86, 2012
- [119] J.F.J. Todd, *Pure Appl Chem*, 63, (1991) 1541–1566, 1991
- [120] M. Aghaei, H. Lindner, A. Bogaerts, *Spectrochim Acta B*, 76, 56–64, 2012
- [121] G. Zhu, R.F. Browner, Investigation of Experimental Parameters with a Quadrupole ICP-MS, *Appl Spectrosc*, 41, 349–359, 1987
- [122] G. Gamez, S.A. Lehn, M. Huang and G.M. Hieftje, *Spectrochim Acta B*, 62, 370–377, 2007
- [123] D. Kutscher, J.D. Wills, S. McSheeny-Ducos, Analysis of high matrix samples using argon gas dilution with the Thermo Scientific ICAP Q ICP-MS, Technical Note No. 43202, Thermo Scientific, 2014
- [124] New All Matrix Solution (AMS) System for NexION ICP-MS, Product Note No. 009539\_01, Perkin Elmer, 2011
- [125] L. Gras, M.L. Alvarez, A. Canals, *J Anal At Spectrom*, 2002, 17, 524–529, 2002
- [126] M. Aghaei, H. Lindner, A. Bogaerts, *Anal Chem*, 88, 8005–8018, 2016
- [127] R.L. Spencer, J. Krogel, J. Palmer, A. Payne, A. Sampson, W. Somers, C.N. Woods, *Spectrochim Acta B*, 64, 215–221, 2009
- [128] R.L. Spencer, N. Taylor, P.B. Farnsworth, *Spectrochim Acta Part B*, 64, 921–924, 2009
- [129] S. D. Tanner, V. I. Baranov, D. R. Bandura, *Spectrochim Acta B*, 57, 1361–1452, 2002
- [130] N. Yamada, *Spectrochim Acta B*, 2015, 110, 31–44, 2015
- [131] E. McCurdy, G. Woods, *J Anal At Spectrom*, 19, 607–615, 2004
- [132] C.A. David, J. Galceran, C.R. Castro, J. Puy, E. Companys, J. Salvador, J. Monne, R. Wallace, A. Vakourov, *J Phys Chem*, 116, 11758–11767, 2012
- [133] R.B. Reed, C.P. Higgins, P. Westerhoff, S. Tadjikid, J.F. Ranville, *J Anal At Spectrom*, 27, 1093, 2012
- [134] M. Kim, S. Osone, T. Kim, H. Higashi, T. Seto, *ONA Powder and Particle Journal*, 34, 80–90, 2017
- [135] M.A. Morales, P.V. Finotelli, J.A.H. Coaquira, M.H.M. Rocha-Leao, C. Diaz-Aguilar, E. M. Baggio-Saitovitch and A.M. Rossi, *Mater Sci Eng*, 28, 253–257, 2008

- [136] Y. Zhao, Y. Zhang, G. C. Hadjipanayis and J. Q. Xiao, *J Am Chem Soc*, 126, 6874–6875, 2004
- [137] J. Cho, Q. Lin, S. Yang, J. G. Simmons Jr, Y. Cheng, E. Lin, J. Yang, J. V. Foreman, H. O. Everitt, W. Yang, J. Kim and J. Liu, *Nano Res*, 5, 20–26, 2012
- [138] M. Mohapatra and S. Anand, *Int J Eng Sci Res Technol*, 2, 127–146, 2010
- [139] B.Q. Lu, Y.J. Zhu, H.Y. Ao, C. Qi, F. Chen, *ACS Appl Mater Interfaces*, 4, 6969–6974, 2012
- [140] M.D. Montano, H.R. Badiei, S. Bazargan and J.F. Ranville, *Environ Sci Nano*, 1, 338–346, 2014
- [141] J. Koch, L. Flamigni, S. Gschwind, S. Allner, H. Longerichb, D. Gunthera, *J Anal At Spectrom*, 28, 1707–1717, 2013
- [142] I. Kálomista, A. Kéri, D. Ungor, E. Csapó, I. Dékány, T. Prohaska, G. Galbács, *J Anal At Spectrom*, 32, 2455–2462, 2017
- [143] A. Kéri, I. Kálomista, Á. Béltéki, D. Ungor, E. Csapó, I. Dékány, T. Prohaska, G. Galbács, *Talanta*, 179, 193–199, 2018
- [144] L. Vigderman, B.P. Khanal, E.R. Zubarev, *Adv Mater*, 24, 4811–4841, 2012
- [145] C.J. Murphy, T.K. Sau, A.M. Gole, C.J. Orendorff, J. Gao, L. Gou, S.E. Hunyadi, T. Li, *J Phys Chem B*, 29, 13857–13870, 2005
- [146] J. Perez-Juste, I. Pastoriza-Santos, L.M. Liz-Marzan, P. Mulvaney, *Coord Chem Rev*, 249, 1870–1901, 2005
- [147] J. Perez-Juste, L.M. Liz-Marzan, S. Carnie, D.Y.C. Chan, P. Mulvaney, *Adv Funct Mater*, 14, 571–579, 2004
- [148] F. Laborda, E. Bolea and J. Jimenez-Lamana, *Anal Chem*, 86, 2270–2278, 2014
- [149] H. Koon-Sing, L. Wan-Waan, C. Wing-Tat, *J Anal At Spec*, 30, 2066–2073, 2015
- [150] G. Grindlay, J. Mora, M. Loos-Vollebregt, F. Vanhaeck, *Spectrochim Acta B*, 86, 42–49, 2013
- [151] P. Allain, L. Jaunault, Y. Mauras, J.M. Mermet, T. Delaporte, *Anal Chem*, 63, 1497–1498, 1991
- [152] I. Kálomista, A. Kéri and G. Galbács, *J Anal At Spectrom*, 31, 1112–1122, 2016

## 9. Közlemények listája

Magyar Tudományos Művek Tára (MTMT) azonosító: 10049434

***Az értekezés alapjául szolgáló folyóirat közlemények:***

1. **I. Kálomista**, A. Kéri, G. Galbács: On the applicability and performance of the single particle ICP-MS nano dispersion characterization method in cases complicated by spectral interferences,  
*J Anal At Spectrom*, 31, 1112-1122, 2016  
**DOI:** 10.1039/C5JA00501A  
**Q1**, IF: 3,38
2. **I. Kálomista**, A. Kéri, G. Galbács: Optimization of plasma sampling depth and aerosol gas flow rates for single nanoparticle analysis by inductively coupled plasma mass spectrometry,  
*Talanta*, 172, 147-154, 2017.  
**DOI:** 10.1016/j.talanta.2017.05.051  
**Q1**, IF: 4,16
3. **I. Kálomista**, A. Kéri, D. Ungor, E. Csapó, I. Dékány, T. Prohaska, G. Galbács: Dimensional characterization of gold nanorods by combining millisecond and microsecond temporal resolution single particle ICP-MS measurements,  
*J Anal At Spectrom*, 32, 2455-2462, 2017  
**DOI:** 10.1039/C7JA00306D  
**Q1**, IF: 3,38
4. A. Kéri, **I. Kálomista**, Á. Béltéki, D. Ungor, E. Csapó, I. Dékány, T. Prohaska, G. Galbács: Determination of the structure and composition of Au-Ag bimetallic spherical nanoparticles using single particle ICP-MS measurements performed with normal and high temporal resolution,  
*Talanta*, 179, 193-199, 2018  
**DOI:** 10.1016/j.talanta.2017.10.056  
**Q1**, IF: 4,16

**ΣIF: 15,08**

***További, az értekezés témájához kapcsolódó közlemények:***

5. A. Sági, D. G. Dobó, D. Sebők, Gy. Halasi, K. L. Juhász, Á. Szamosvölgyi, P. Pusztai, E. Varga, **I. Kálomista**, G. Galbács, Á. Kukovecz, Z. Kónya: Silica-based catalyst supports are inert, aren't they? – Striking differences in ethanol decomposition reaction originated from meso- & surface fine structure evidenced by small angle X-ray scattering  
*J Phys Chem, C*, 121, 5130-5136, 2017  
**Q1**, IF: 4,54
6. A. Sági, A. Kéri, **I. Kálomista**, D. G. Dobó, Á. Szamosvölgyi, K. Juhász, Á. Kukovecz, Z. Kónya, G. Galbács: Determination of the platinum concentration of a Pt/silica nanocomposite decorated with ultra small Pt nanoparticles using single particle inductively coupled Plasma mass spectrometry  
*J Anal At Spectrom*, 32, 996-1003, 2017  
**Q1**, IF: 3,38
7. R. Geczy, N. J. Christensen, K. K. Rasmussen, **I. Kálomista**, M. K. Tiwari, P. Shah, S. W. Yang, M. J. Bjerrum, P. W. Thulstrup: Formation of fluorescent silver nanoclusters at interfacial binding sites facilitate DNA oligomerization,  
*Benyújtva a J Am Chem Soc folyóirathoz*

***További folyóirat közlemények:***

8. K. Sárközi, A. Papp, E. Horváth, Z. Máté, E. Hermes, G. Kozma, Z. P. Zomborszki, **I. Kálomista**, G. Galbács, A. Szabó: Protective effect of green tea against neuro-functional alterations in rats treated with MnO<sub>2</sub> nanoparticles,  
*J Sci Food Agric*, 97, 1717–1724, 2017  
**Q1**, IF: 2,38
9. N. Jedlinszki, **I. Kálomista**, G. Galbács, D. Csupor: Silybum marianum (milk thistle) products in Wilson's disease: a treatment or a threat?  
*J Herb Med*, 6, 157-159, 2016  
**Q2**, IF: 1,69
10. T. Horváth, A. Szabó, A. Lukács, G. Oszlanczi, G. Kozma, D. Kovács, **I. Kálomista**, T. Vezér: A. Papp: Titán-dioxid nanorészecskék szubakut neurotoxicitásának vizsgálata patkány modellben  
*Egészségtudomány*, 60, 7-23, 2016
11. T. Horváth, A. Papp, G. Kozma, D. Kovács, **I. Kálomista**, T. Vezér: Electrophysiological alterations and general toxic signs obtained by subacute administration of titanium dioxide nanoparticles to the airways of rats,  
*Clin Neurosci*, 70, 127-135, 2017  
**Q2**, IF: 1,64

12. T. Horváth, A. Papp, G. Kozma, M. Kiricsi, N. Igaz, **I. Kálomista**, T. Vezér: General and nervous system toxicity of titanium dioxide nanoparticles investigated by in vivo and in vitro methods, *Népegészségügy*, 95, 160-16, 2017
13. Balogh Cs., Balázs J., **Kálomista I.**, Galbács G.: Előzetes nyomelemmérési eredmények Orosháza, Bónum, Faluhely régészeti lelőhelyről *Mozaikok Orosháza és vidéke múltjából*, 13, 58-63, 2015
14. D. Szunyogh, R.M.L. McFadden, V.L. Karner, A.Ch. Chatzichristos, T. Day Goodacre, M. Dehn, L. Formenti, D. Fujimoto, A. Gottberg, E. Kallenberg, **I. Kálomista**, R.F. Kiefl, F.H. Larsen, J. Lassen, C.D.P. Levy, R. Li, W.A. MacFarlane, I. McKenzie, G.D. Morris, S. Pallada, M.R. Pearson, S.P.A. Sauer, P. Schaffer, P.W. Thulstrup, L. Hemmingsen, M. Stachura: Direct observation of  $Mg^{2+}$  complexes in ionic liquid solutions by  $^{31}Mg$   $\beta$ -NMR spectroscopy, *Dalton Transactions*, nyomdában  
**Q1**, IF: 4,10

**ΣΣIF: 32,80**

***A dolgozat anyagához kapcsolódó előadások, poszterek***

1. **Kálomista Ildikó**, Metzinger Anikó, Galbács Gábor: Arany nanoszolok méreteloszlásának vizsgálata SP-ICP-MS módszerrel, *Proceedings of the 19th International Symposium on Analytical and Environmental Problems*, Szeged, 2013
2. **Kálomista Ildikó**, Metzinger Anikó, Galbács Gábor: Nanoszolok méreteloszlásának vizsgálata SP-ICP-MS módszerrel, *XXXVI. Kémiai Előadói Napok*, Szeged, 2013
3. **Kálomista Ildikó**, Metzinger Anikó, Galbács Gábor: Fém- és fém-oxid típusú nanorészecskék vizsgálata SP-ICP-MS módszerrel, *XV. Eötvös Konferencia*, Budapest, 2014
4. **Kálomista Ildikó**, Horváth Gábor, Metzinger Anikó, Geretovszky Zsolt, Galbács Gábor: Lézeres ablációval és kémiai eljárással vizes közegben készített nanorészecskék vizsgálata, *57. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés*, Veszprém, 2014
5. Galbács Gábor, Metzinger Anikó, **Kálomista Ildikó**: ICP-MS mérések deutérium tartalmú vizes közegű mintákban *57. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés*, Veszprém, 2014

6. **Ildikó Kálomista**, Gábor Horváth, Anikó Metzinger, Zsolt Geretovszky, Gábor Galbács: On the synthesis and characterization of metal and metal-oxide nanoparticles in aqueous medium,  
*SIWAN 6*,  
Szeged, 2014
  
7. **Ildikó Kálomista**, Anikó Metzinger, Gábor Galbács: Rapid characterization of nanoparticles using single particle ICP-MS in cases complicated by spectral interferences,  
*European Winter Conference of Plasma Spectroscopy*,  
Münster, Germany, 2015
  
8. **Ildikó Kálomista**, Albert Kéri, Gábor Galbács: The Effect of the Plasma Sampling Depth and the Flow Rate of the Aerosol Dilution Gas on the Performance of Single Particle Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (SP-ICP-MS) Measurements,  
*Proceedings of the 21<sup>th</sup> International Symposium on Analytical and Environmental Problems*,  
Szeged, 2015
  
9. **Ildikó Kálomista**, Albert Kéri, Gábor Galbács: Optimization of ICP-MS instrumental parameters for single nanoparticle analysis,  
*European Symposium on Atomic Spectrometry*,  
Eger, 2016
  
10. Gábor Galbács, **Ildikó Kálomista**, Sára Bálint: On the possibility of the determination of deuterium by ICP-MS,  
*European Symposium on Atomic Spectrometry*,  
Eger, 2016
  
11. **Ildikó Kálomista**, Albert Kéri, Ditta Ungor, Edit Csapó, Imre Dékány, Gábor Galbács: Extending the applicability of the single particle ICP-MS technique to the investigation of nanorods and nanoalloys  
*IX Euro-Mediterranean Symposium on Laser Induced Breakdown Spectroscopy*  
Pisa, Italy, 2017

## 10. Köszönetnyilvánítás

Szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, Galbács Gábornak, hogy lehetőséget adott nekem arra, hogy a doktori munkámat a kutatócsoportjában végezhessem. Köszönöm neki a szakmai és az emberi támogatást. Hálás vagyok, mert olyan modern és sokoldalú analitikai tudást és gyakorlatot szerezhettem a segítségével, amely a jövőben is értékes és jól hasznosítható lesz. A sok éves közös munka alatt elsajátított analitikus szemléletmódot is neki köszönhetem, amely nemcsak tudományos területen jelent előnyt számomra, hanem a mindennapi életben is.

Ezúton szeretném megköszönni a családomnak és barátaimnak a sok-sok szeretetet, türelmet és támogatást. Rendíthetetlenül mellettem álltak, tartották bennem a lelket és segítettek abban, hogy elérhessem a céljaimat. Külön köszönet illeti a páromat, Szunyogh Dánielt, aki mindig erősítette bennem a hitet, hogy jó irányba tartok.

Nem tudom elégszer megköszönni Kéri Albertnek, Béltéki Ádámnak, Palásti Dávidnak, Orosz Tímeának, Kiss Tamásnak, Alapi Tündének, Schrantz Krisztinának és minden kedves jelenlegi és egykori kollégámnak, hogy színesebbé tették a munkával töltött hétköznapiakat és barátként vidítottak fel a legnehezebb pillanatokban is, emellett számos jó tanáccsal is elláttak.

Köszönet illeti Valkai Lászlót is, akire a középiskolás éveim óta mindenben számíthattam, kollégaként és igaz barátként egyaránt.

Köszönettel tartozom az együttműködő partnereinknek, különösképpen Ungor Dittának, Csapó Editnek, Dékány Imrének és Thomas Prohaskának, akik olyan részecskék elkészültét és olyan mérések kivitelezését tették számomra lehetővé, amelyek fontos részét képezik a disszertációmnak.

Hálás vagyok Bozóki Zoltánnak és Ajtai Tibornak, akik szakértelmükkel és eszközökkel támogatták a munkámat, illetve Juhász Ádámnak, aki támogató mérésekkel erősítette dolgozatomat.

Végezetül köszönöm a Campus Mundi szervezetnek az anyagi támogatást, amely lehetővé tette, hogy külföldön is folytathassam a munkámat.