

Szegedi Tudományegyetem  
Természettudományi és Informatikai Kar



# **ICP-MS alapú mérési módszerek fejlesztése összetett nanorészecskék vizsgálatára**

*Doktori (Ph.D.) értekezés*

**Kéri Albert**

Témavezető:

Prof. Dr. Galbács Gábor

**Szeged**

**2020**

Kedves barátomnak és kollégámnak, *Viktornak*, akinek bátorításával indultam el egy olyan úton, melynek egy fontos állomása ezen értekezés elkészülte

# Tartalomjegyzék

<b>1. Bevezetés.....</b>	<b>1</b>
<b>2. Irodalmi áttekintés .....</b>	<b>2</b>
2.1. A nanorészecskékkel kapcsolatos alapfogalmak .....	2
2.2. A nanorészecskék előállítása .....	4
2.3. A nanorészecskék felhasználása, alkalmazásuk kockázatai .....	10
2.4. A nanorészecskék karakterizálására szolgáló módszerek.....	12
2.5. Az egyrészecskés ICP-MS (spICP-MS) technika.....	21
2.5.1. A működési elv.....	21
2.5.2. Adatkiértékelés és kalibráció .....	26
2.5.3. Alkalmazások, fejlődési irányok .....	30
<b>3. Célkritérium .....</b>	<b>32</b>
<b>4. A felhasznált kísérleti eszközök, módszerek és anyagok .....</b>	<b>33</b>
<b>5. Kísérleti eredmények és értékelésük.....</b>	<b>37</b>
5.1. spICP-MS módszerfejlesztés összetett nanorészecskék tulajdonságainak vizsgálatára .....	37
5.1.1. Kétkomponensű részecskék összetételének kvalitatív vizsgálata .....	37
5.1.2. Kétkomponensű részecskék összetételének kvantitatív vizsgálata .....	40
5.1.2.1. Kétfémes részecskék.....	40
5.1.2.2. Nanokompozitok felületi fémkoncentrációja .....	43
5.1.3. A porozitás és sűrűség vizsgálata.....	49
5.2. Az spICP-MS kísérleti körülmények optimalizálása összetett nanorészecskék méréséhez.....	58
5.2.1. A plazmateljesítmény és a mintázási mélység hatása .....	59
5.2.2. Az ütközési cellagáz áramlási sebességének hatása.....	62
5.2.3. A töltésátviteli hatás .....	65
5.2.4. Az optimalizálással elért méretkimutatási határok .....	67
5.3. Oldatos ICP-MS módszerek fejlesztése és alkalmazása .....	67
5.3.1. Au-Ag mag-héj és ötvözet nanorészecskék .....	68
5.3.2. Nanokompozitok felületi fémkoncentrációja .....	69
5.3.3. Szikrakisülési nanorészecske generátorral előállított ötvözet nanorészecskék..	73
5.3.3.1. Kétfémes nanorészecskék.....	74
5.3.3.2. Háromkomponensű nanorészecskék.....	79
5.3.4. Biológiai minták.....	81

<b>6. Összefoglalás .....</b>	<b>83</b>
<b>7. Summary .....</b>	<b>86</b>
<b>8. Irodalomjegyzék .....</b>	<b>89</b>
<b>9. Publikációs lista .....</b>	<b>99</b>
<b>10. Köszönetnyilvánítás.....</b>	<b>103</b>

## 1. Bevezetés

Az elmúlt évtizedek egyik leggyorsabban fejlődő és legnagyobb hatású tudományterülete a nanotechnológia. Egyedi fizikai és kémiai tulajdonságaik miatt a nanorészecskék intenzív kutatások tárgyát képezik és egyre szélesebb körben nyernek alkalmazást. A részecskék mérete, méreteloszlása, alakja, összetétele, porozitása stb. nagy hatással van alkalmazhatóságukra, ezért ezen paraméterek pontos hangolása, illetve karakterizálása fontos feladat.

A nanorészecskék tanulmányozására részben már korábban ismert és alkalmazott analitikai módszerek, részben újonnan kifejlesztett technikák használatosak. Fontos kiemelni, hogy nem létezik egy univerzális módszer, amivel minden részecskejellemző vizsgálható lenne, ezért mindig többféle karakterizáló technika kombinálása szükséges. A mérések kalibrációja és validálása gyakran nehézkes (pl. kevés nanorészecske standard áll rendelkezésre), ezért 10-20%-os pontosságnál és relatív hibánál sokszor nem várható el jobb analitikai teljesítmény a mérési eredményeket illetően. Ezen okok miatt az analitikai és anyagtudományi területeken a fontos kutatási célok közé tartozik az új nanorészecske karakterizáló módszerek és technikák fejlesztése.

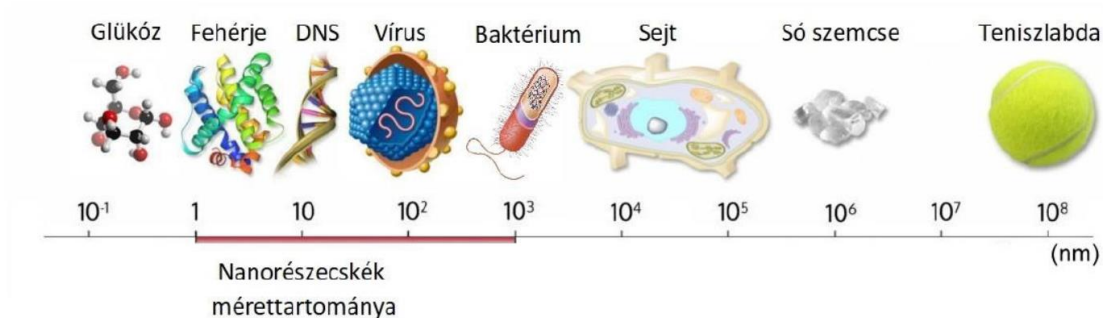
A nanorészecskék összetételének meghatározására alkalmazott egyik analitikai módszer az induktív csatolású plazma tömegspektrometria, ami az attogrammos tartományt elérő, nagyon alacsony kimutatási határainak köszönhető. Az egyik legújabb technikát ezen a területen a Degueldre és munkatársai által 2003-ban leírt egyrészecskés ICP-MS (spICP-MS) jelenti, amit kidolgozói kimondottan kolloid rendszerek közvetlen vizsgálatára javasoltak alkalmazni. A technikával a részecskék elem- és izotópösszetételén túl azok mérete, méreteloszlása, számkoncentrációja is meghatározható. Az utóbbi évtizedben egyre nagyobb népszerűségnek örvend az irodalomban, amit bizonyít a területen eddig megjelent kb. 400 tudományos cikk is.

Kutatócsoportunkban 2012 óta folynak egyrészecskés ICP-MS kutatások. Ebben a témában született Kálomista Ildikó kollégám doktori értekezése is 2018-ban, amely az egyrészecskés ICP-MS jelképzésével és paramétereinek optimalizálásával foglalkozott egykomponensű részecskék esetére koncentrálna. Saját kutatómunkám során az összetett (többkomponensű és pórusos) részecskék analízisére fókuszáltam, illetve fejlesztettem ki új, ICP-MS alapú módszereket.

## 2. Irodalmi áttekintés

### 2.1. A nanorészecskékkel kapcsolatos alapfogalmak

A nano kifejezés a görög „törpe” szóból ered, mértékegységek prefixumaként pedig milliárdod részt jelent ( $10^{-9}$ ). A nanorészecskékre vonatkozó, nemzetközileg elfogadott hivatalos definíció nem létezik; az irodalomban kétféle megközelítést alkalmaznak vegyesen. Az egyik az objektumokat szigorúan csak méretbeli kiterjedésük alapján osztályozza - eszerint a nanorészecskék olyan objektumok, amelyeknek legalább egy térbeli kiterjedése a „nano mérettartományba” esik. Itt szigorúbban csak az 1 – 100 nm közötti, míg tágabban az 1 nm-től akár több száz, esetleg 1000 nm-ig terjedő méreteket értelmezik nano mérettartományként [1] (1. ábra). Dolgozatomban az utóbbi, megengedőbb definíciót fogom használni. A nanorészecskék definiálására irányuló másik megközelítés sokkal puhább, amely szerint a nanorészecskék olyan objektumok, amelyek mind az individuális atomoktól és molekuláktól, mind a nagyobb szemcséjű tömbi anyagoktól határozottan eltérő tulajdonságokat mutatnak. Ezen különbségek oka részben a más atomokkal való ütközés hatásainak megváltozása, illetve részben a részecskékben kialakuló energiasáv szerkezetek [2]. A tömbi anyagokkal összehasonlításban fontos körülmény az igen magas felület/térfogat hányados is, hiszen a felületen elhelyezkedő atomok jobban hozzáférhetőek, kötési energiájuk kisebb, mint a részecskék belsejében elhelyezkedőké. A felület/térfogat hányados növekedése ezért számos fizikai tulajdonság (pl. mechanikai, elektromos, hőtani) megváltozásával jár [2, 3].

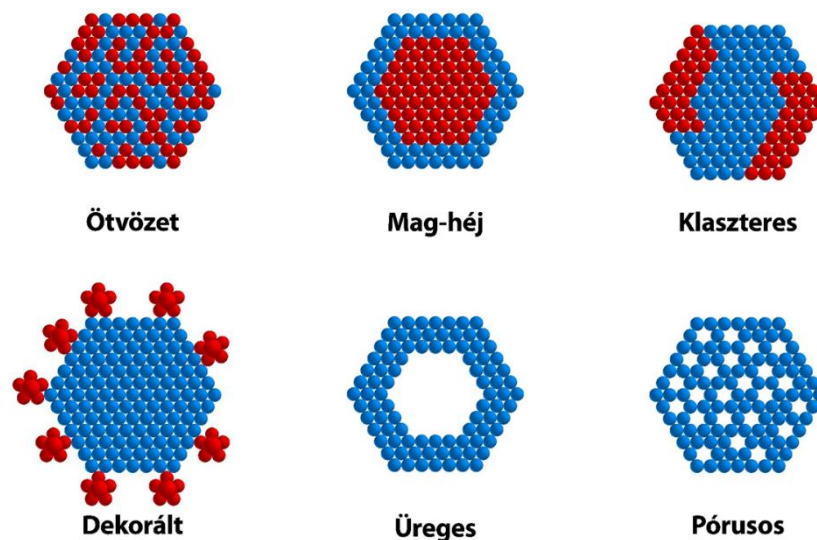


1. ábra. A nanorészecskék mérettartományának szemléltetése más, a környezetünkben található kisebb objektumokkal összehasonlítva

A nanorészecskék alakja is befolyásolja a részecskék felület/térfogat arányát, ezáltal tulajdonságaikat is. Térbeli kiterjedés alapján megkülönböztetünk 0, 1, 2 és 3 dimenziós

nano objektumokat, ahol a dimenziók száma azt mutatja meg, hogy a három térbeli kiterjedésből mennyi nem a nano mérettartományba esik [2]. A nulla dimenziós anyagok tehát mindegyik térbeli kiterjedésükben a nano tartományba tartoznak. Az ide sorolandó objektumokat szokás leggyakrabban „nanorészecskéként” emlegetni (a több dimenziós nanoanyagok általában speciális elnevezésekkel rendelkeznek, amint az a továbbiakban kerül ismertetésre), illetve ebbe a csoportba tartoznak a kvantumpöttyök is. Egydimenziós anyagok a nanoszálak, nanocsövek vagy nanorudak, a kétdimenziósok a nanorétegek, ahol a rétegvastagság esik a nanométeres tartományba. Noha elsőre a háromdimenziós szerkezetek elnevezés ellentmondásosnak tűnik, de a gyakorlatban ebbe a csoportba a nanopórusos anyagok tartoznak.

A nanoanyagok csoportosíthatók a részecskék szerkezete szerint is. Ez alapján megkülönböztetünk egykomponensű tömör és összetett részecskéket. Összetett nanorészecskéként értekezésemben a többkomponensű nanoanyagokat, illetve a nem tömör részecskéket értem, amelyek fajtáit a 2. ábra szemlélteti.



2. ábra. Az összetett nanorészecske fajták szemléletes rajza

A többkomponensű nanoanyagok között a legnagyobb gyakorlati hasznossággal talán a kétfémes részecskék rendelkeznek. Egyedi elektromos, optikai, katalitikus, illetve fotokatalitikus tulajdonságaik meghaladják az egyfémű részecskékben rejlő lehetőségeket, mindamellett pedig az összetételük szabályzásán keresztül tulajdonságaik hangolása is lehetséges, ezért a kutatások komoly figyelmet szentelnek ezen anyagoknak [4]. Az alkotóelemek részecskebeli eloszlása alapján megkülönböztethetünk ötvözet, mag-héj és

klaszteres szerkezetű többkomponensű nanorészecskéket. Amennyiben a mag hiányzik, üreges nanorészecskékről beszélünk. Ezek praktikus szempontból nem kétkomponensűek, de összetettnek tekinthetők. Az üreges nanorészecskék, túl egyedi optikai, mágneses, katalitikus stb. tulajdonságaikon, alkalmasak hordozóként pl. gyógyszerhatóanyagok célba juttatására, illetve nanoreaktorként is funkcionálhatnak [5]. Egy további speciális csoportot képeznek a dekorált részecskék vagy más néven nanokompozitok, amelyek nagyobb hordozó részecskék felületére horgonyozva tartalmaznak kisebb nanorészecskéket. Ezek az anyagok leginkább a katalízis területén tartanak számot érdeklődésre, elsősorban a hordozott apró részecskék kimagaslóan nagy fajlagos felülete miatt. A hordozó anyaga legtöbbször valamilyen oxid (pl.  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ), szerkezetük gyakran pórusos. A dekoráló részecskék valamilyen katalitikusan aktív fémből (pl. Pt, Pd, Au, Ag, Co, Ni stb.) vagy azok ötvözetéből állnak [6]. A fém részecskéken túl a hordozó részecskék tulajdonságai (pl. felületi szerkezet, porozitás) is nagyban befolyásolják a katalitikus aktivitást és szelektivitást [7].

## **2.2. A nanorészecskék előállítása**

Nanorészecskéket már elődeink is előállítottak – ugyan még nem tudatosan. Így például a damaszkuszi acélban szén nanocsövek, egyes ókori hajfestékekben ólom-szulfid nanokristályok, vagy a középkorban divatos színezett üvegekben arany nanorészecskék voltak megtalálhatók. A modern alkalmazási igények változatos alakú, szerkezetű és összetételű részecskéket igényelnek. A választott előállítási mód alapvetően befolyásolja az előállított részecskék tulajdonságait.

A nanorészecskék szintézisére alkalmas módszereket tipikusan két szempont szerint szokás csoportosítani. Az egyik csoportosítási elv aszerint tesz különbséget a módszerek között, hogy a nanorészecskéket nagyobb szemcseméretű anyagokból aprítással („top-down”), vagy kisebb méretű részecskékből felépítve („bottom-up”) hozzuk létre. A másik csoportosítás az előállítási módszereket az eljárás jellege (kémiai, fizikai, illetve biológiai) szerint különbözteti meg (*1. táblázat*).



	Kémiai módszerek	Fizikai módszerek	Biológiai módszerek
<b>Előnyök</b>	Egyszerű eszközök		
	Kiváló szabályozhatóság	Nagy tisztaságú termék	Környezetbarát jelleg
	Könnyen kivitelezhető felületmódosítás	Alacsony/nincs vegyszerigény	Alacsony/nincs vegyszerigény
	Flexibilitás	Hulladékszegény	Kis energiaigény
	Nagy termelékenység	Nagy termelékenység	
<b>Hátrányok</b>	Jelentős vegyszerigény		
	Esetenként egészségre káros vegyszerek	Jelentős eszközigény	Gyenge szabályozhatóság
		Nagy energiaigény	Kis termelékenység
Tisztasági problémák			
<b>Tipikus szintézistechnikák</b>	Kémiai redukció	Örlés	A szintézishez felhasználhatók: Biomolekulák, Enzimek, Mikroorganizmusok, Növények, Növényi extraktumok, Ipari vagy mezőgazdasági hulladékok
	Szol-gél	Lézerabláció	
	Szolvotermális	Elektromos kisülés	
	Szonokémia	Lézer indukált pirolízis	
	Mikroemulziós		

1. táblázat. Nanorészecske előállítási módszerek csoportosítása és jellemzői, néhány tipikus technika felsorolásával

**Kémiai módszerek.** A kémiai reakciókon alapuló előállítási módszerek talán a legelterjedtebbek, köszönhetően nagyfokú flexibilitásuknak és kontrollálhatóságuknak. A felhasznált szintézis reagensek és segédanyagok mennyisége és aránya, illetve az alkalmazott reakciókörülmények (pl. hőmérséklet, nyomás, pH, reakcióidő) változtatásával kézben tarthatók az előállított termék tulajdonságai. Hátrányként említhető egyes kémiai előállítási módszerek esetén a magas vegyszerigény, amely akár mérgező oldószerek használatának szükségességét is jelentheti, továbbá a felhasznált reaktánsok és segédanyagok szennyezései gyakran megjelennek a részecskékben is.

A legegyszerűbb és legelterjedtebb kémiai nanorészecske szintézis módszert fém nanorészecskék előállítására a fémionok redukciója jelenti. Ennek során a fém prekursor

vegyületet alkalmas közegben feloldjuk és redukálószerrel, illetve felületaktív anyaggal (stabilizálószerrel) kevertetjük. Szükség esetén hőközlést is alkalmazunk. Ezen tipikus bottom-up reakció kezdetén néhány atomból álló „magok” jönnek létre, amelyekre a további fématomok ráépülnek. Az oldószer lehet vizes és szerves közegű is – az utóbbira akkor lehet szükség, ha a fém nanorészecskék érzékenyek az oxidációra (ilyenkor zárt edényzet, inert atmoszféra használata lehet szükséges). Többféle fém vegyületének együttes alkalmazása ötvözet típusú nanorészecskék előállítására is lehetőséget kínál [8].

A szol-gél módszer is igen kedvelt kémiai szintézis technika, amely főként fém-oxidok (pl. titán-oxid), szilícium-oxid és kerámiaanyagok előállítására alkalmas [9]. A szintézis során először a prekursor anyagokat (hagyományosan fém-alkoxid vegyületeket) egy folyadék közegbe (pl. víz, citromsav stb.) viszik, ahol megtörténik az anyagok hidrolízise, amely során az alkoxi csoportok hidroxil csoportokra cserélődnek. Ezt követően részleges kondenzáció játszódik le, amely során fém-oxigén-fém, illetve fém-hidroxid-fém kötések alakulnak ki, ami egy kolloidális (szol) rendszert eredményez. További polikondenzációs folyamatok eredményeként jön létre a gél szerkezet. Végül fázissztérválasztással nyerhető ki a termék, amelyet szárításnak és gyakran hőkezelésnek is kitesznek. Az előállított nanoanyagok tulajdonságai a prekursorok, a kolloidális (szol) közeg, az adagolt segédanyagok és az alkalmazott szárítási technika változtatásával jól kézben tarthatók [10].

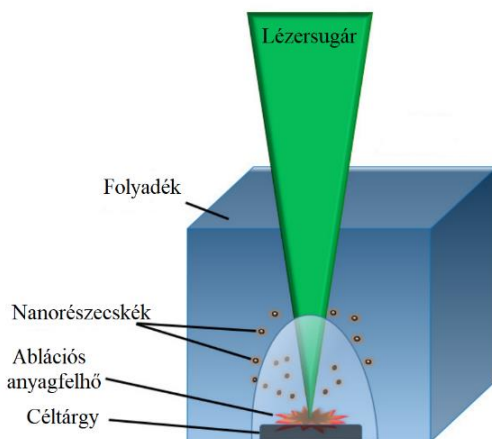
A szolvotermális módszer során emelt hőmérsékletet és nyomást ( $>100\text{ }^{\circ}\text{C}$  és  $>1\text{ atm}$ ) alkalmaznak és olyan anyagok nanokristályainak növesztését valósítják meg, amelyek enyhébb körülmények között oldhatatlanok az alkalmazott oldószerben. Ez a módszer oxid típusú részecskék szintézisére különösen alkalmas. Az előállított részecskék morfológiája és mérete nagy mértékben függ az alkalmazott reakciókörülményektől (pl. hőmérséklet, pH, reaktáns koncentráció, alkalmazott segédanyagok), ami nagyfokú irányíthatóságot jelent, de egyúttal szigorú reakció kontrollt is igényel [11]. Amennyiben az alkalmazott oldószer víz, hidrotermális szintézisről beszélünk. Szuperkritikus állapotban lévő vizet alkalmazva a reakciósebesség jelentősen növekszik; ezt például többfémes oxid részecskék előállítására használják ki [12].

**Fizikai módszerek.** A fizikai szintézis módszerek nagy előnye, hogy vegyszerigényük lényegesen kisebb, mint a kémiai módszereknek, ezért kevesebb hulladékot is termelnek. Mivel nincs szükség oldószerre, ezért jellemzően nagyobb tisztaságúak a termékek is. A fizikai módszerek valamilyen mechanikai erő, nagyenergiájú sugárzás, hő- vagy elektromos energiával valósítják meg az anyag top-down irányú

aprózását, erózióját vagy párologtatását. Negatívumként említhető, hogy ezen folyamatok megvalósítása speciális eszközöket igényel és esetenként magas energiaigénnyel jár.

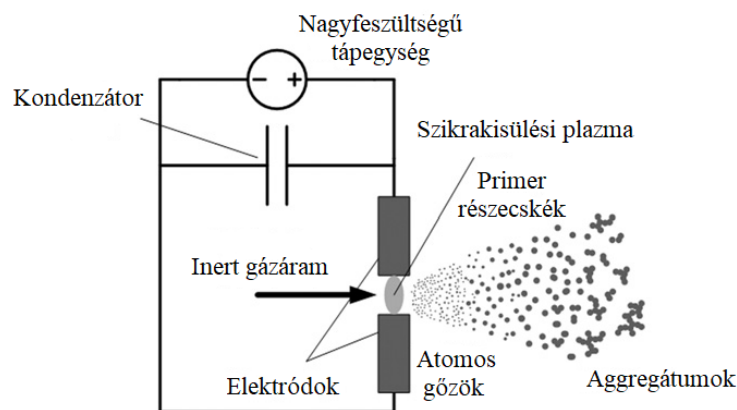
Az egyik legegyszerűbb módja a fizikai nanorészecske előállításnak a golyósmalom alkalmazása, azonban ezzel kb. 500 nm alá már nem lehet csökkenteni a részecskék méretét. A mechanokémiai őrlési változatnál a kinetikus energiaközlés hatására valamilyen kémiai változás is bekövetkezik. Az őrlési sebesség, a golyó és a prekursor vegyületek anyagi minősége, az őrlés típusa (száraz vagy nedves), a malom geometriai viszonyai és az őrlési idő mind-mind befolyásolja a golyók által az anyagnak átadott energiát. Az alkalmazások szempontjából kedvezőtlen, hogy az őrléssel létrehozott részecskék igen széles méreteloszlásúak. Felületaktív anyagok alkalmazásával javítható a méreteloszlás, sőt speciális felületi tulajdonságokkal rendelkező részecskék előállítása is lehetséges [9].

A lézer ablációs előállítási módszer nagyenergiájú lézersugárzást alkalmaz a nanorészecskék keltésére. A szilárd alapanyagokból történő lézer ablációs szintézis többfajta közegben is megvalósítható (gáz, vákuum, folyadék). A folyadék fázisban folytatott lézer abláció viszonylag egyszerű és hatékony, nagyszámú nanorészecske előállítását teszi lehetővé szuszpenzió formájában [13]. Egy ilyen rendszert mutat be példaképpen a 3. ábra. Lehetőség van a részecskék funkcionálisítására, és összetett nanoszerkezetek is nyerhetők, amennyiben kémiai reakciókat valósítunk meg az ablációs termékek, az oldószer és más oldott anyagok között [14]. A folyadékfázisú lézer ablációs módszerre bizonyos fokú flexibilitás jellemző, az ablációs paraméterek (időtartam, hullámhossz, lézer impulzusok ismétlési frekvenciája stb.) és az alkalmazott folyadékközeg anyagának megfelelő megválasztásával szabályozhatóak az előállított részecskék bizonyos paraméterei.



3. ábra. Folyadék alatt működő lézer ablációs nanorészecske generátor sematikus ábrája

Energetikailag az egyik leghatékonyabb fizikai nanorészecske keltési módszert a szikrakisülési generátorok (spark discharge generator, SDG) biztosítják. Az eljárást a 4. ábra mutatja be. Az SDG berendezések felépítése meglehetősen egyszerű, központi elemük egy gázáramlással ellátott kamra, amelyben két, egymástól pár mm-re rögzített elektród helyezkedik el. Az elektródok jellemzően fémes vezetők vagy félvezetők. Az elektródok egy kondenzátorhoz csatlakoznak, amelyet párhuzamosan kapcsolva egy nagyfeszültségű tápegység folyamatosan tölt. Amikor a kondenzátor feszültsége eléri a két elektród közti gázréteg átütési szilárdságát, elektromos kisülés (szikra) keletkezik és kisül a kondenzátor. Azt, hogy mekkora feszültségen következik be a kisülés, elsősorban a gáz anyagi minősége és az elektródköz mérete szabja meg. A szikrakisülés során oszcilláló, exponenciálisan lecsengő amplitúdójú áram fog folyni az elektródokon keresztül mindaddig, amíg a kondenzátor teljesen ki nem ürül. Az áramkör lényegében egy soros rezgőkör, amely viselkedése RLC tagokkal (ellenállás (R), induktivitás (L) és kapacitás (C)) jól modellezhető. A részecskekeltés kiinduló lépését a szikrakisülések hatására bekövetkező elektród abláció/erózió szolgáltatja. A néhány mikroszekundum élettartamú szikrák 15-20 ezer K hőmérsékletű plazma szálakból állnak. A gőzfelhő adiabatikus expanzió révén és a környezetében áramló gázzal keveredve lehűl, majd nanométer mérettartományba eső részecskéket formálva kondenzál. A módszer különösen alkalmas 10 nm alatti méretű primer részecskék [15], és ezek aggregátumainak az előállítására. A keltett részecskéket inert gázárammal (általában  $N_2$ , Ar, He) vezetjük ki az előállítási térből. A részecskék összegyűjtése történhet szűrőn vagy folyadékban egyaránt. A szikrakisüléssel előállítási technika kiemelkedő előnye, hogy különböző anyagú, ötvözet vagy szinterelt elektródokat alkalmazva egyedi összetételű nanorészecskék hozhatók létre („spark mixing”), akár olyan anyagokból is, amelyek makroszkopikusan nem ötvözhetők, keverhetők. A szikrakisüléssel generátorok léptéknövelésre különösen alkalmasak, például párhuzamos kapcsolásuk révén, aminek segítségével akár ipari volumenű termelés is megvalósítható [16].



4. ábra. A szikrakisüléssel történő nanorészecske generálás sematikus ábrája [17]

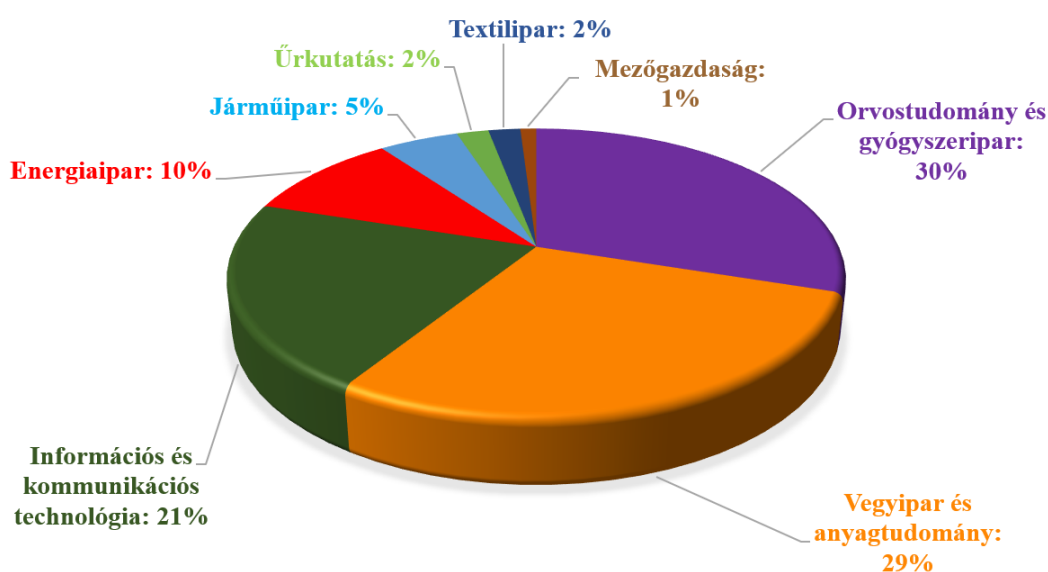
A pirolízis is kedvelt módszer nanorészecskék előállítására. A lézer indukált pirolízis a gáz fázisú szintézis módszerekhez sorolható. Végrehajtásához legtöbbször fókuszált  $\text{CO}_2$  lézerfényt használnak, ami kémiai reakciót indukál a rezonáns fotonjainak útját keresztező gáz (vagy gőz) fázis áramában. A reakciókörülmények megfelelő beállításával egységes és szabályozható részecske méreteloszlás hozható létre [18]. A lézer indukált pirolízis egy kevésbé előnyös sajátossága, hogy az előálló kis részecskék hajlamosak aggregációra. Az aggregáció utólagos csökkentése nagy energiájú ultrahangos kezeléssel vagy golyósmalmok alkalmazásával lehetséges [19]. A lézer indukált pirolízis különösen alkalmas fém-oxid, illetve kerámia típusú nanorészecskék szintézisére [9].

**Biológiai módszerek.** Napjainkban a biotechnológia térnyerése hatással van az anyagtudomány területére is. A nanorészecskék biológiai módszerekkel történő szintézise iránt egyre nagyobb az érdeklődés. A zöld szintézismódszerek kedvező tulajdonsága, hogy nem igényelnek drága vegyszereket (általában vizes közegűek), ezáltal költséghatékonyak. Alacsony energiaigény jellemzi őket, emellett környezetbarát lehetőségekkel is kecsegtetnek, mivel a keletkező termékek/melléktermékek biokompatibilisak, toxicitásuk jellemzően alacsony [20, 21]. A biológiai szintézisek során azt használják ki például, hogy egyes élő szervezetek nagy fémtartalmú környezetben a rájuk nézve toxikus fémionokat képesek redukció révén számukra kevésbé veszélyes elemi nanorészecskékké átalakítani [22]. Ebből adódóan főként fém, illetve korlátozott mértékben egyes fém vegyületeket (pl. oxidok, sók) tartalmazó részecskék állíthatók elő biológiai úton. A felhasznált természetes reagensek vitaminok, cukrok, biodegradábilis polimerek, enzimek, növényi részek és extraktumaik, illetve mikroorganizmusok (baktériumok, gombák) lehetnek, amelyek a bioszorpcióért és/vagy a bioredukcióért felelnek és az előállított részecskék stabilizációját

végzik [21, 22]. A biológiai szintézis zöld jellegét tovább erősíti, hogy megvalósítható akár ipari vagy mezőgazdasági hulladékok felhasználásával is [23].

### 2.3. A nanorészecskék felhasználása, alkalmazásuk kockázatai

A nanorészecskék különleges tulajdonságainak felhasználásából számos tudományos és ipari terület profitál. A legfontosabb alkalmazási területek közé tartozik az anyagtudomány, a vegyipar, a gyógyszeripar, az orvostudomány, az elektronikai ipar, a járműipar, illetve az élelmiszeripar és a mezőgazdaság (5. ábra).



5. ábra. A nanotechnológia fő felhasználási területei [24]

A nanorészecskék egyedi kémiai sajátosságai jól kihasználhatóak nagy fajlagos felülettel rendelkező anyagok felszínére történő rögzítésével, amelyből a katalízis kiemelkedően sokat profitál. A részecskék bizonyos tulajdonságainak (legfontosabbak a méret, a szerkezet és a felületi összetétel) változtatásával nagymértékben befolyásolhatók a katalízis jellemzői, mint pl. a katalitikus szelektivitás, aktivitás vagy a katalizátor élettartama [25]. Folyadék közegben a részecskék jó diszpergálhatóságának köszönhetően látszólagosan homogén katalízis jelleget öltenek a folyamatok, ezáltal a heterogén és a homogén katalízis előnyös tulajdonságai kombinálhatók [26, 27].

Az orvostudomány, illetve a gyógyszeripar is nagy figyelmet szentel a nanorészecskéknek, különböző nanostruktúráknak. Jelen korunk egyik legnagyobb orvostudományi kihívása hatékony antimikrobiális szerek kifejlesztése a fokozatosan

növekvő számú antibiotikum-rezisztens baktériumtörzs ellen. Irodalmi adatok bizonyítják, hogy az ezüst, cink-oxid és titán-dioxid nanorészecskék közvetlenül alkalmazhatók antibakteriális ágensként [28]. Nanoszerkezeteket felhasználva megvalósítható hatóanyagok célba juttatása is az élő szervezetben anélkül, hogy azok nemkívánatos kölcsönhatásba lépnének a szervezet egyes részeivel vagy degradálódna [29]. Kiemelendők még a nanotechnológia által az orvosi diagnosztika területe számára nyújtott újszerű lehetőségek, pl. a nanorészecskék biocímkeként, illetve nanobioszenzorokként való alkalmazása, nanorészecske alapú immunelemzési eljárások kivitelezése, és speciális mikroszkópos módszerek használata [30].

Az elektronikai ipar főként a különleges elektromos, mágneses, illetve optikai tulajdonságait használja ki a nano mérettartományba tartozó részecskéknek adattároló, optoelektronikai és akkumulátorokhoz kapcsolódó eszközök fejlesztésére [31]. Az élelmiszeriparban adalékként (csomósodásgátló összetevőként, illetve antimikrobiális szerként), a tápanyagok szervezetben való hatékony célba juttatásáért, élelmiszer-csomagolásokban pedig töltőanyagként a mechanikai szilárdság és tartósság növelésének érdekében használatosak a nanostrukturált anyagok [32]. Az építőiparban különösen nagy figyelmet kapnak az olyan kompozit anyagok, amelyek nanorészecskéket tartalmaznak diszpergált fázisként, ugyanis ezek alkalmasak az alapanyagok tulajdonságainak kedvezőbbé tételére. A példák közé tartozik a fém-oxid nanorészecskék ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) és szén nanocsövek felhasználása a beton keménységének és tartósságának fokozására [33], illetve öntisztuló vagy antimikrobiális felületek kialakítására [34-36].

A nanotechnológia vívmányainak térnyerésével évről-évre egyre nagyobb mennyiségben állít elő az emberiség nanoanyagokat. Ennek egyik elkerülhetetlen következménye a mesterséges nanorészecskék kikerülése a környezetbe. Korábban főként természetes forrásokból (vulkánkitörésből, sivatagi, illetve csillagközi porból) és antropogén tevékenység melléktermékeként (füstgázokból, tűzijátékokból, sugárhajtóművekből, cementgyártásból) keletkeztek és jutottak be az emberi szervezetbe részecskék, ma azonban egyre gyakoribb a szintetikus („engineered”) nanorészecskék jelenléte a környezetben [37]. A nanorészecskék szervezetbe való bekerülésének legjelentősebb útja a belégzés, de bőrön át, illetve lenyelve is bejuthatnak [38]. Különösen nagy kockázatot jelent a nanomedicina, amely szándékosan juttat ilyen részecskéket az élő szervezetbe [39]. A nem természetes úton keletkezett nanorészecskék egészségre és a biológiai rendszerekre gyakorolt hatása korábbról nem ismert, ezért jött létre a méregtan egy új, modern ága, a nanotoxikológia [39]. A nanorészecskék egyik legalapvetőbb kóros

hatása, hogy a tüdőben, illetve a szív- és érrendszerben gyulladásokat idéznek elő, illetve a meglévők lefolyását meghosszabbítják és súlyosbítják [40]. A toxikológiai kutatásokat azonban megnehezíti az a tény, hogy a nanorészecskék esetén a toxikus hatás oka komplex, több fizikai, kémiai jellemző együttes eredménye [41, 42]. A nanorészecskék karakterizálása tehát elengedhetetlen a felhasználási célok mellett azért is, hogy az esetleges mérgező hatásmechanizmusok feltérképezhetőkké váljanak [43]. A jövő feladatai közé tartozik nemzetközi irányelvek kidolgozása szabályozási célból a nanoanyagok karakterizálását illetően. Ezek sarkalatos részeként fogalmazható meg, hogy a karakterizáló módszereket standardizálni és validálni szükséges. A toxikus hatás megállapítása érdekében számos fizikai-kémiai tulajdonságot szükséges megvizsgálni, amely több technika együttes alkalmazását igényelheti [39]. Mindezekből következően kijelenthető, hogy a nanorészecskék karakterizálására szolgáló módszerek, technikák kidolgozása és fejlesztése fontos és aktuális kutatási terület.

#### **2.4. A nanorészecskék karakterizálására szolgáló módszerek**

Számos jellemzőjét szokás vizsgálni a nanorészecskéknek – ilyen például a méret és méreteloszlás, az alak, összetétel, szerkezet, számkoncentráció, az aggregáció foka, a kristályszerkezet, a fajlagos felület, porozitás, oldhatóság, morfológia és a felületi kémiai sajátosságok. A nano rendszereket por vagy diszpergálószeres szuszpenzió formájában szokás vizsgálni, de bizonyos esetekben a nanorészecskék feloldására is szükség van. A karakterizálás során számos nehézséggel kell szembenézni: nem, vagy csak korlátozottan állnak rendelkezésre a kalibráláshoz szükséges referenciaanyagok, továbbá a mintaelőkészítés és az eredmények kiértékelése is komoly kihívásokat okoz [44].

A nanorészecskék tulajdonságainak vizsgálatára alkalmazott módszereknek csupán egy része az, ami kifejezetten erre a célra került kifejlesztésre. A továbbiakban a mind globálisan, mind pedig az értekezésem szempontjából legfontosabb alkalmazott nanorészecske karakterizáló módszereket mutatom be röviden, a teljesség igénye nélkül. A bemutatás során főként a működési elv és a meghatározható nanorészecske tulajdonságok leírására törekszem. Az alfejezet végén egy összefoglaló táblázatban (2. táblázat) gyűjtöttem össze a tárgyalt módszereket és az általuk meghatározható jellemzőket.

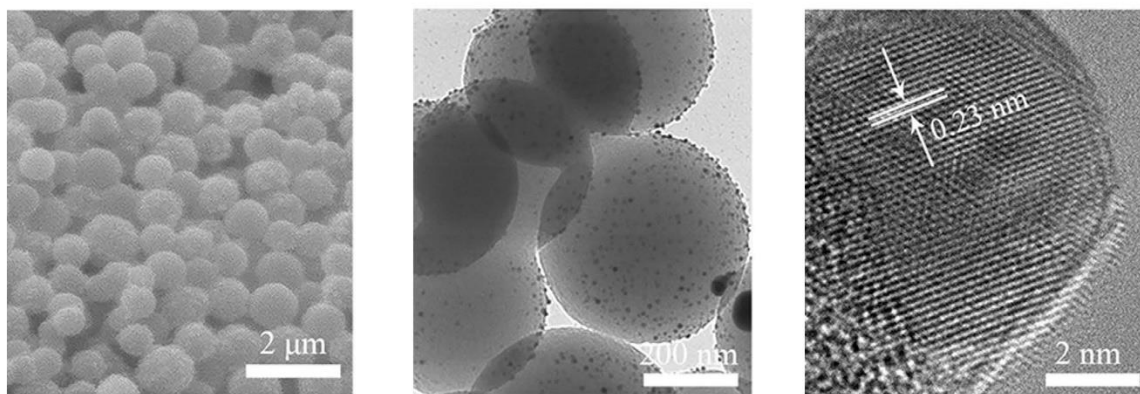
Az egyik legelterjedtebb módszer családot képviselik az elektronmikroszkópos módszerek, amelyek nagyenergiájú fókuszált elektronsugárzás segítségével valósítanak meg képalkotást a nano mérettartományban. A **pásztázó elektronmikroszkópia** (scanning



electron microscopy, **SEM**) során az elektronsugárzás hatására a mintából kilépő másodlagos elektronokat detektálják, ezek segítségével hoznak létre kontrasztos képet. A kommerciálisan elérhető SEM készülékek a 10 nm körüli és annál nagyobb struktúrák vizsgálatára alkalmas felbontással rendelkeznek. A hagyományos SEM készülékekben csak elektromosan vezető mintákat lehet vizsgálni, ugyanis szigetelő anyagok esetén az elektrosztatikus feltöltődés miatt az elektronnyaláb eltérül. A nem vezető anyagok vizsgálatára bevett technika a mintafelszín fém vagy grafit vékonyréteggel történő bevonása. Mivel nagyvákuumban történnek az elektronmikroszkópos mérések, ezért a minták nedvességtartalmának (diszpergálószer) eltávolítása is szükséges, a szárítás során azonban egyes nanorendszerek morfológiai változásokon mehetnek keresztül (a részecskék aggregálódnak, megváltoznak a felületi tulajdonságaik stb.) [45], ezért elterjedt az eredetileg biológiai minták vizsgálatára kifejlesztett, magasabb nyomáson működő és magasabb nedvességtartalmat toleráló, ún. **környezeti pásztázó elektronmikroszkópia** (environmental scanning electron microscopy, **ESEM**) alkalmazása is. Itt a minta felszínén maradó nedvesség (vízréteg) vezetőképesége sok esetben elegendőnek bizonyulhat az elektrosztatikus képalkotási problémák elkerülésére [46]. A magasabb nyomás miatt ugyanakkor a másodlagos elektronok ütközése gyakoribb a mintakamrában a vízgőz részecskékkal, ezért az ESEM készülékek felbontása gyengébb: a 10 - 100 nm méretű struktúrák vizsgálatát teszi lehetővé [46-48].

A **transzmissziós elektronmikroszkópia** (transmission electron microscopy, **TEM**) az egyik leggyakrabban alkalmazott módszer nanorészecskék méretének és alakjának vizsgálatára. A TEM készülékekben hálós szerkezetű elektromosan vezető anyagú mintatartón (grid) nagyon vékony (maximum néhány 100 nm vastag) mintákon transzmittált elektronnyaláb alapján történő képalkotás valósul meg. A TEM képek kontrasztját a vizsgált nanorészecskék elektronelnyelése befolyásolja, amely a részecskék anyagi minőségétől és a vizsgált minta vastagságától függ. A TEM jobb felbontással rendelkezik, mint a SEM, a napjaink készülékei akár 0,1 nm felbontásra is képesek. A TEM esetén is száraz mintára van szükség a mérésekhez. Ahhoz, hogy statisztikailag reprezentatív morfológiai eredmények születhessenek a vizsgált mintáról, általában több elektronmikroszkópos képet szükséges készíteni, amin a lehető legtöbb részecske leszámolható (általában pár száz részecskét szoktak pl. méreteloszlás hisztogramok alapjául venni). Ennél fogva a képek elkészítése és kiértékelése jellemzően időigényes feladat [48]. A legnagyobb elektronmikroszkópos felbontás a TEM egy speciális képalkotási módjával, a nagyfelbontású TEM-mel (high-resolution TEM, HRTEM) érhető

el. A HRTEM a transzmittált és a szórt elektronok együttes detektálásával lehetővé teszi az úgynevezett fáziskontraszt képalkotást, amely segítségével az egyes részecskék kristályszerkezete is megjeleníthető [44]. Egy Ag/SiO<sub>2</sub> nanokompozit SEM, TEM és a dekoráló Ag részecskék HRTEM képeit a 6. ábra szemlélteti.

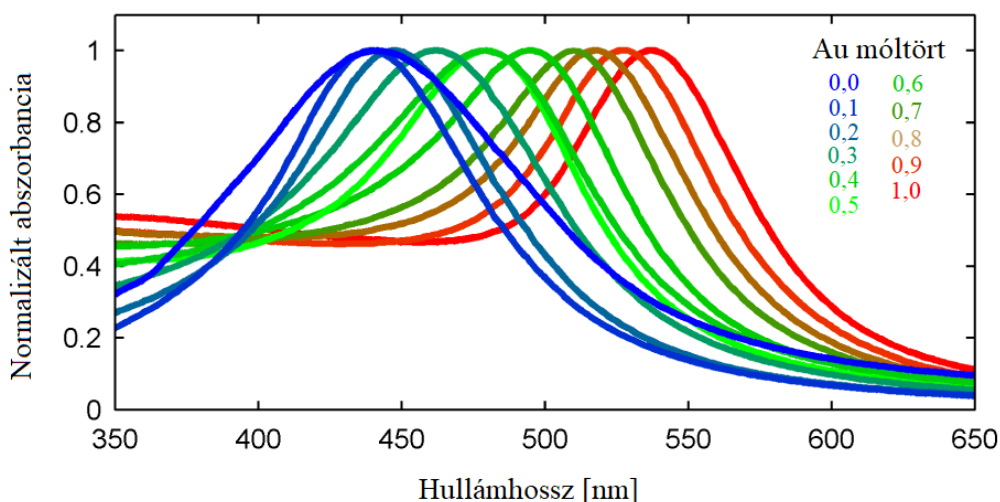


6. ábra. Ag/SiO<sub>2</sub> nanokompozit SEM, TEM és a dekoráló Ag részecskék HRTEM képei [49]

Elektron diffrakciós mintázatok is nyerhetők TEM készülékekben individuális részecskékről (selected area electron diffraction, SAED). Ez különösen heterogén minták vizsgálata esetén előnyös. Az elektronmikroszkópos módszerek elemanalízissel is kiegészíthetők az elektronsugár gerjesztéssel keltett röntgen fotonok energia diszperzív (energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDS vagy EDX) detektálása révén.

Az **UV-látható abszorpciós spektroszkópia** az egyik legegyszerűbb és legkisebb költségű nanorészecske karakterizálási módszer. Alkalmazását az teszi lehetővé, hogy a nanorészecskék optikai tulajdonságai nagyban függenek a részecskék méretétől, alakjától, számkoncentrációjától, illetve aggregációjuk mértékétől [44]. Ez különösen jól használható olyan nanoszuszpenziók vizsgálatára (pl. Au, Ag, Cu), amelyek intenzív, az UV-Vis tartományba eső lokalizált felületi plazmon rezonanciával rendelkeznek. Utóbbi jelenség akkor jön létre, ha a nanorészecskéket alkotó atomok vezetési elektronjainak kollektív oszcillációs frekvenciája megegyezik (rezonánssá válik) a besugárzó fény elektromágneses terének frekvenciájával, ami jellemző elnyelési sávot eredményez a látható színtartományban. A lokalizált felületi plazmon rezonancia a fent említett paraméterek mellett a részecskék kémiai környezetétől (pl. oldószer, pH stb.) is erősen függhet. Többkomponensű részecskék esetén (pl. Au-Ag) az összetételről is információt szolgáltat a plazmon csúcs helye (7. ábra). Anizometrikus részecskék (pl. nanorudak)

esetén a nem gömbi szimmetriából adódóan eltérő frekvenciával transzverzális és longitudinális oszcillációk is fellépnek, ami az abszorbancia spektrumon két csúcs megjelenését eredményezi. A spektrumban megjelenő plazmon csúcsok helye és szélessége a nanorudak hossz/szélesség arányával változik a látható és a közeli infravörös tartományon [46, 50].



7. ábra. Különböző összetételű Au-Ag ötvözet nanorészecskék UV-látható abszorpciós spektruma, amelyeken jól megfigyelhető a jellegzetes plazmon rezonancia csúcs eltolódása a részecske összetételének függvényében [51]

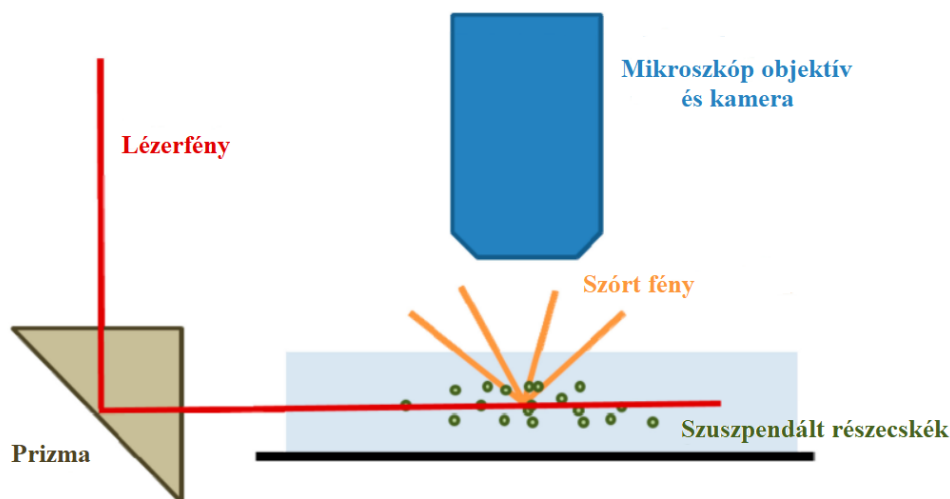
Az UV-Vis abszorpciós spektroszkópiás módszer a folyadék közegű minták közvetlen vizsgálatára alkalmas, így nem szükséges a nanoszuszpenziók diszpergálószerének eltávolítása. Fontos ugyanakkor figyelmet szentelni annak, hogy a szuszpenziók homogenítására a mérések idejére megfelelő legyen. Kedvező a módszer nem destruktív jellege is. A méréseket nehezíti a minták zavarossága vagy más fényelnyelő anyagok (pl. szerves anyagok, diszpergálószer) jelenlétének hatása [47], és nem elfelejtendő, hogy csak viszonylag tömény (magas részecskeszám koncentrációjú) szuszpenziók bírnak megfelelő fényelnyeléssel. Ennek a vizsgálati módszernek a használata mindezek miatt inkább laboratóriumi szintézistermékek tiszta közegű és relatíve tömény diszperzióinak vizsgálatára korlátozódik.

Egy további elterjedt karakterizálási módszer a **dinamikus fényszórás mérés** (dynamic light scattering, **DLS**). A DLS mérések során lézerténnyel világítjuk át a vizsgált szuszpenziót, amelyben található kolloid részecskék szórják a fényt. A szórt fényben interferencia lép fel, amely a részecskék Brown-mozgása következtében időben változik és fluktuál a szórt fény intenzitása. A szórt fény intenzitás ingadozásának időfüggése a

részecskék mozgási sebességén keresztül a részecskék méretétől függ, ezáltal meghatározható a részecskék hidrodinamikai átmérője (a nanorészecske mérete szolvátburokkal együtt). A DLS technika monodiszperz részecskéket tartalmazó homogén kolloid rendszerekről olcsó, gyors, nem destruktív, pontos és jól reprodukálható eredményeket szolgáltat. A DLS segítségével szerzett méreteloszlás információt azonban a szuszpenzió több tulajdonsága is jelentősen befolyásolja. Ha például a részecskeszám koncentráció túl alacsony, akkor a méréshez nem lesz elegendő a szórt fény intenzitása, míg a túl magas számkoncentráció többszörös szórási effektusokhoz vezethet. A DLS pontossága függ továbbá a részecskék alakjától, a vizsgált kolloid rendszer stabilitásától és az alkalmazott stabilizálószer anyagi minőségétől is [44]. Polidiszperz rendszerek esetén kedvezőtlen jelenség, hogy már relatíve kis számban jelen lévő nagyobb méretű részecskék is – amelyek jobban szórják a fényt - elfedhetik a kisebb méretű részecskék hozzájárulását a mért fényszóráshoz [44, 46]. A DLS méréstechnika egyik gyakori alkalmazási területe a kolloidális rendszerek aggregációs viselkedésének vizsgálata [48].

A **nanorészecske nyomkövető analízis** (nanoparticle tracking analysis, **NTA**) egy újszerű karakterizáló módszer (kereskedelmi készülékek 2006 óta érhetők el), amelyet kifejezetten nanorészecskék vizsgálatára fejlesztettek ki [52]. Ahogy a DLS, úgy az NTA is a Brown-mozgás jelenségén és egy szuszpenziós közegben a nanorészecskék lézerefényszórásának detektálásán alapszik. A különbség azonban az, hogy az NTA esetén a Brown-mozgást végző részecskék által szórt fényt egy mikroszkóp objektívvel gyűjtve egy digitális kamera rögzíti, ezáltal a részecskék mozgása követhetővé válik képkockáról képkockára (8. ábra). A módosított Stokes-Einstein egyenlet segítségével pedig kapcsolat teremthető a részecskék időegység alatt megtett útja és azok hidrodinamikai átmérője között [48]. A módszer 10 és 1000 nm közötti méretű részecskék vizsgálatára alkalmas [53]. Fontos kihangsúlyozni, hogy a méréstechnika több individuális részecskét detektál szimultán, nem pedig a részecskék összessége által szolgáltatott átlagos fényszórást használja fel a részecskék méreteloszlásának számolására. Ezáltal lehetővé válik a polidiszperz rendszerek pontos mérése, illetve a nagyobb méretű és/vagy aggregált részecskék sem zavarják a kisebb hidrodinamikai átmérőjű részecskék kimutatását. Egy további előnye DLS-hez viszonyítva, hogy alacsonyabb részecskeszám koncentráció is elegendő a méréshez [44]. A szimultán detektálás révén a mérési idő is jelentősen lecsökken az elektronmikroszkópos módszerekhez viszonyítva. Ismerve a mérőcella térfogatát, becsülhetővé válik a részecskeszám koncentráció is. A szórt fény intenzitásából a különböző anyagi minőségű, de hasonló méretű részecskék is megkülönböztethetők az

NTA segítségével [54]. A módszer működési elvéből adódó hátránya, hogy kis méretű és/vagy kis törésmutatójú részecskékre kevésbé érzékeny.



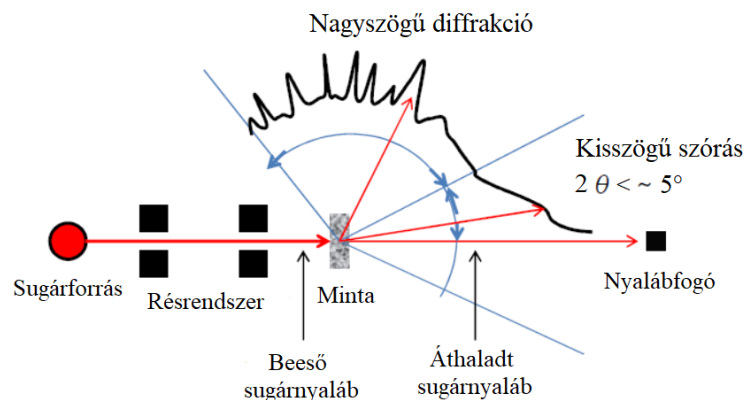
8. ábra. Egy NTA mérőrendszer működésének vázlatja [55]

A **röntgen fotoelektron spektroszkópia** (X-ray photoelectron spectroscopy, **XPS**) a fotoelektromos jelenséget használja ki felületek vizsgálatára. Az analitikai információ a minta felszínének körülbelül 10 nm-es mélységéből származik, amely tovább csökkenthető, ha az alaphelyzetben a felszínhez képest merőleges pozícióban lévő detektort kisebb szögben helyezik el. Ezáltal a minta mélyebb rétegeiből emittált elektronoknak hosszabb utat kell megtenniük a minta atomjai között, ami miatt ütközéseik számának növekedése az információs mélységet csökkenti, akár 2 nm-re. Ezzel egyidőben azonban a mért jelintenzitás is csökken. Úgynevezett ionmaratási technikával (a felszín nagy energiájú ionokkal való bombázása) a vizsgált minta különböző mélységű pontjaiban is megvalósítható az analízis. A módszer a besugárzott röntgen fotonok energiáján keresztül a vizsgált anyagok egyes elektrópályáinak energiájára jellemző adatokat nyújt, ezáltal alkalmas szelektív kvalitatív analízisek elvégzésére, a fotoelektron csúcsok területintenzitásából pedig kvantitatív információ is szerezhető. A módszer segítségével kompozit anyagok felületi nanorészecske bevonatai és szennyezései tanulmányozhatók, továbbá a nanorészecskék felületi funkcionálizáltságáról nyerhetünk információkat, speciális kiértékelést alkalmazva pedig mag-héj és ötvözet részecske szerkezetek is megkülönböztethetővé válnak [44, 56]. Az XPS analízist korlátozhatja, hogy a mérésekhez olyan por állagú mintákra van szükség, amelyek nem rendelkeznek jelentős felületi

szennyezéssel, továbbá a minták vákuum állók kell, hogy legyenek, ugyanis az XPS nagyvákuumot igényel [57]. Fontos még, hogy a mintatartó szubsztrátot úgy kell megválasztani, hogy annak jele ne zavarja a mérendő részecskék válaszjeleit.

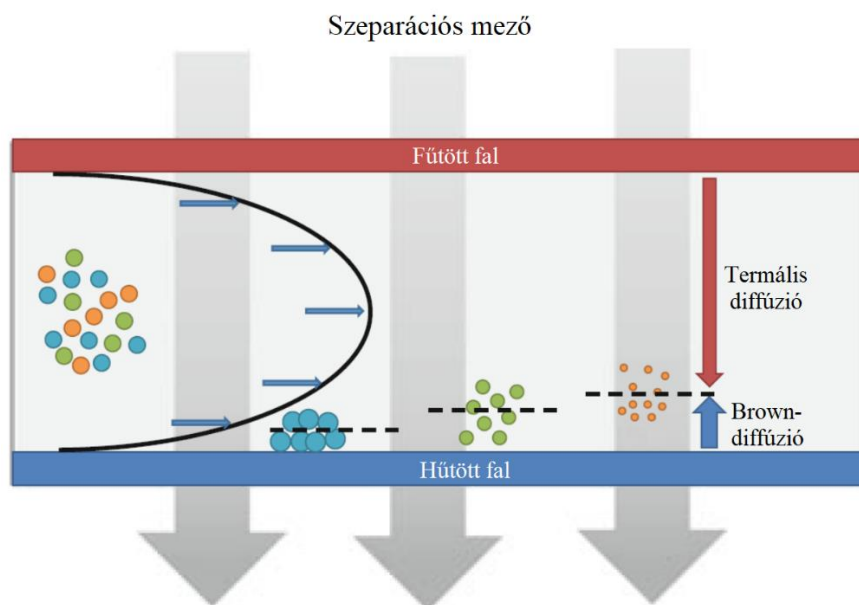
A **röntgendiffrakció** (X-ray diffraction, **XRD**) egy olyan elterjedt analitikai szerkezetvizsgáló módszer, amelyet gyakran használnak nanoanyagok tanulmányozására is. Működési elve, hogy az alkalmazott monokromatikus röntgen sugárzás fotonjai a vizsgált részecskéken diffrakciót szenvednek, amiből kristályos anyagok esetén diffrakciós mintázat rajzolódik ki. A detektált röntgensugarak hullámhossza, a rácssíkok közötti távolság és a diffrakciós szög között a Bragg-egyenlet teremt kapcsolatot. Az XRD információt nyújt a vizsgált minta kristályszerkezetéről, rács paramétereiről és a szemcseméretéről (domén méreteiről). Bár a többi elemanalitikai módszerrel összehasonlítva az XRD érzékenysége alacsony, a minta főkomponenseinek minőségi azonosítása is lehetséges adatbázisok felhasználásával a spektrumok ujjenyomatszerű analízise révén. Az XRD mérések a por állagú mintákról statisztikailag reprezentatív, a vizsgált mintatérfogatra átlagolt eredményeket szolgáltat. Nem használható amorf anyagok vizsgálatára és kis méretű (kb. 3-5 nm-nél kisebb) részecskék esetén az XRD csúcsok túlzott kiszélesedése már korlátozza a diffrakciós mintázatból kinyerhető információk mennyiségét [58].

A **kisszögű röntgenszórás** (small-angle X-ray scattering, **SAXS**) mérés során a kis szög (kisebb, mint kb.  $5^\circ$ ) alatt szóródó röntgen fotonok detektálása történik meg (9. ábra). Ennek következtében - szemben az XRD-vel, ahol atomi méretű szerkezetek (kristálysíkok) vizsgálhatók - a SAXS esetén nagyobb objektumokról (nanorészecskék) szerezhetünk analitikai információt [58]. Detektálható kisszögű szórás csak akkor jön létre, ha a szóró centrumok (kolloid méretű részecskék) és az őket körülvevő közeg elektronsűrűségében elegendően nagy eltérés áll fenn. A SAXS kiértékeléshez rögzítésre kerül a szóródási szög függvényében detektált intenzitás, ami megadja a szórásgörbét, amely felhasználásával a nanorészecskék méretével, méreteloszlásával, alakjával, illetve fajlagos felületével kapcsolatos információk nyerhetők. A kiértékelés meglehetősen összetett és ahhoz, hogy megbízható eredményeket szerezzünk, szükséges bizonyos előzetes információval rendelkezni a vizsgált részecskékkal kapcsolatban [59]. A SAXS vizsgálatok legegyszerűbben por állagú mintákon hajthatók végre, a szuszpenziók mérésének kivitelezése nehézségekkel terhes a mérés technika számára. Az eljárás mono- és polidiszperz rendszerek tanulmányozására egyaránt alkalmas.



9. ábra. Röntgenszórásos vizsgálatok (XRD és SAXS) transzmissziós elrendezésben [60]

Az elválasztástechnikai módszerek közül a nanorészecskék szeparációjára és karakterizálására az egyik legelterjedtebb a **field-flow fractionation (FFF)** [48]. Az FFF során az elválasztás egy vékony, hosszú, állófázis nélküli csatornában játszódik le, amelyben a lamináris áramlásban haladó részecskékre ortogonális irányú külső fizikai erő/kölcsönhatás (szeparációs mező) hat. A szeparációs mező lehet keresztáramlás, centrifugális erő, elektromos vagy mágneses tér, illetve hőmérséklet gradiens is, amelynek alkalmas megválasztása a vizsgált nanoanyagok függvénye. Az FFF elválasztási módszerek működési elvét egy konkrét példán (termikus FFF) szemlélteti a 10. ábra. A szeparációs mező és saját Brown-diffúziójuk együttesen határozza meg, hogy a laminárisan áramló folyadék milyen sebességű rétegében fognak a részecskék áthaladni a cellán, ami által megvalósul elválasztásuk. A csatorna végén elhelyezett részecske detektor feladata őket detektálni. Az FFF legfőbb előnye, hogy széles mérettartományon keresztül (kb. 1 nm – 50  $\mu\text{m}$ ) működik, a részecskék natív (szuszpenziós) közegükben vizsgálhatók, illetve sokoldalú, mivel különböző detektorokkal együtt alkalmazható [61]. A leggyakrabban UV-látható, illetve fényszórási elven működő detektorok használatosak, de atomspektroszkópiai módszerekkel (kifejezetten ICP-MS induktív csatolású plazma tömegspektrometriával) kapcsolva különösen nagy teljesítményű, komplex minták analizésére alkalmas eszközhez jutunk [44]. Ugyanakkor fontos figyelmet szentelni a mérés ideje alatt a nanorészecskék stabilitásának biztosítására, különös tekintettel, hogy elkerüljük az FFF cella és a részecskék közti kölcsönhatások kialakulását [61].



10. ábra. A termikus FFF elválasztástechnikai módszer működési elve [62]

A nanoanyagok főként elemi komponensekből (leggyakrabban fémekből) állnak, ezért összetételük vizsgálatára elsősorban elemanalitikai, atomspektroszkópai módszerek kerülnek alkalmazásra. Ezek közé tartozik az **elektrotermikus atomabszorpciós spektroszkópia** (electrothermal atomic absorption spectroscopy, **ET-AAS**), az **induktív csatolású plazma atomemissziós spektrometria** (inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, **ICP-AES**) és az **induktív csatolású plazma tömegspektrometria** (inductively coupled plasma mass spectrometry, **ICP-MS**). Ezen elemanalitikai módszerek felhasználásával a nanoanyagok mintáinak fő- mellék- és nyomnyi komponensei kvalitatívan és kvantitatívan meghatározhatók. Érdemes megemlíteni, hogy az ET-AAS módszer diszkrét mintabevitele miatt nem alkalmas a nanorészecskék individuális detektálására, csak az összes (ha szuszpenzió formában mérünk, akkor az oldott és a részecskékben kötött) analit tartalmat képes mérni, így az átlagos részecske összetételre vonatkozó információ nyerhető ki vele. Az ICP-AES és az ICP-MS, de főként utóbbi, alkalmas az időfelbontásos mérésre is, folyamatos mintabevitel mellett, ezért az individuális nanorészecskék detektálása is megvalósítható – természetesen az ICP-MS esetén a méretkimutatási határok jóval alacsonyabbak (az ICP-AES inkább a  $\mu\text{m}$  környéki részecskék vizsgálatára elegendő érzékenységű). Az ICP-MS esetén további előny, hogy lehetővé teszi az izotópok szelektív mérését, ezáltal információt nyerhetünk a vizsgált minták izotóp-összetételéről is [44].



Módszer	Vizsgálható részecske tulajdonság
SEM, (HR)TEM (+EDX)	Részecskeméret, méreteloszlás, alak, aggregációs állapot, kristályszerkezet (+ elemösszetétel: fő- és mellékkomponensek)
UV-Vis	Optikai tulajdonságok, részecskeméret, számkoncentráció, aggregációs fok, összetétel és alak (korlátozott információ)
DLS	Részecskeméret (hidrodinamikai), méreteloszlás (csak monodiszperz rendszerek), aggregáció követése
NTA	Részecskeméret, méreteloszlás, számkoncentráció
XPS	Elemösszetétel, elektronszerkezet, oxidációs állapot, felületi funkcionálizáltság, szerkezet (korlátozott információ)
XRD	Kristályszerkezet, elemösszetétel (főkomponensek), részecskeméret
SAXS	Részecskeméret, méreteloszlás, porozitás, fajlagos felület, alak (korlátozott információ)
FFF	Részecskeméret, méreteloszlás, számkoncentráció
ET-AAS, ICP-AES, ICP-MS	Elemösszetétel (fő-, mellék- és nyomnyi komponensek), izotópösszetétel (csak ICP-MS)

2. táblázat. Az áttekintett karakterizáló módszerek és a segítségükkel vizsgálható főbb nanorészecske tulajdonságok összefoglalása

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

### 2.5.1. A működési elv

Egy új, egyre népszerűbb technika kolloidális rendszerek individuális nano- és mikrorészecskéinek vizsgálatára az **egyrészecskés ICP-MS** (single particle ICP-MS, **spICP-MS**). Alapötlete Degueldre és munkatársainak nevéhez köthető, akik a 2003 és 2006 között több tanulmányban demonstrálták alkalmazhatóságát először rutil,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , goethit, természetes agyag (montmorillonit),  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  és arany részecskéket tartalmazó kolloidok vizsgálatára [63-66].

Az spICP-MS mérések során a nanodiszperziót beporlasztják és gyors (ms vagy  $\mu$ s felbontású) időfüggő jeleket rögzítenek (TRA, time resolved analysis), így az egyes nanorészecskéket időben elválasztva, individuálisan lehet detektálni. Szilárd, tömör, gömb alakú részecskéket feltételezve a vizsgált analit tömege egy részecskében a következőképpen írható le:

$$m_{analit} = \rho \cdot w_{analit} \cdot \frac{\pi \cdot d^3}{6}$$

ahol  $\rho$  a részecske sűrűsége,  $w_{analit}$  az analit és a részecske tömegének hányadosa (tömegszázalékos arány),  $d$  a részecskeátmérő. Amennyiben egykomponensű ( $w_{analit} = 1$ ) részecskékkel foglalkozunk, akkor egy adott  $m/z$  érték esetén egy egyedi részecske jele a

$$jel_{m/z} = m_{analit} \cdot (\text{izotóp gyakoriság}) \cdot (\%ion) \cdot (\%ion_{transzmittált})$$

képlettel írható le, ahol  $\%ion$  az analit plazmabeli ionizáció foka,  $\%ion_{transzmittált}$  pedig a plazmából az ionoptikán és a tömeganalizátoron keresztül a detektor felé transzmittált ionok százalékos aránya [67]. Az egyes részecskék által produkált jelintenzitás (beütésszám) tehát arányos a részecskék tömegével. Ismerve a részecskék sűrűségét és alakját, a részecskék jellemző mérete kiszámítható. A mérések tervezésekor szem előtt tartandó, hogy a detektált jel intenzitása függ a vizsgált izotóp előfordulási gyakoriságától is, például az alacsonyabb beütésszámokat kiváltó kisebb méretű nanorészecskék vizsgálatakor célszerű törekedni a legnagyobb gyakoriságú izotóp választására az analízishez. Ennek az irányelvnek az alkalmazását a spektrális zavarások korlátozhatják [68].

A technika egyik legnagyobb előnye, hogy lehetővé teszi a kereskedelmi forgalomban széles körben elterjedt, hagyományos kvadrupólus tömeganalizátorral rendelkező ICP-MS készülékek hardver vagy szoftver módosítás nélküli alkalmazását nanorészecskék karakterizálására. A technika nem igényli más kiegészítő módszerek felhasználását sem az elemösszetétel megállapításához vagy az izotóparány meghatározásához. Az spICP-MS közvetlenül alkalmas nanorészecskék diszperziójának vizsgálatára, a tanulmányozandó nanorészecskék közvetlenül folyadék fázisban mérhetők. Az spICP-MS mintaelőkészítés legtöbbször csak hígítási lépésekből áll, és nem szükséges a vizsgálni kívánt nanorészecskék feloldása. A nanotoxikológiai kutatások során ez

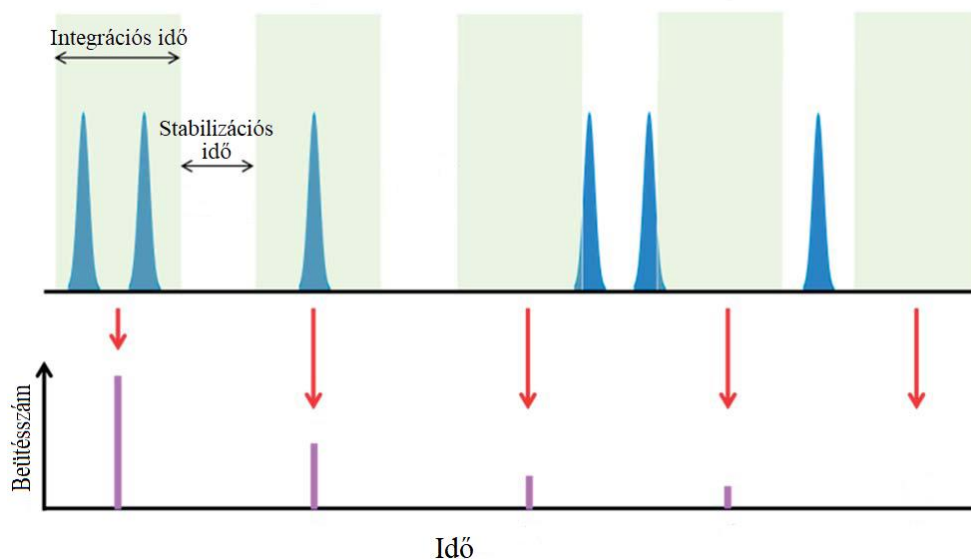
előnyös, hiszen nem elegendő csupán a részecskék száraz, por állapotban való vizsgálata, ahhoz, hogy az élő szervezetekre gyakorolt hatásuk is alaposan megismerhető legyen, vizes, illetve biológiai közegben is fontos tanulmányozni fizikai-kémiai tulajdonságaikat [39]. Ebből a szempontból az ICP-MS módszer alkalmazása kiemelten előnyös, ugyanis az a biológiai minták esetén általánosan jelentkező erőteljes mátrixhatásra kevésbé érzékeny [69]. Egy további jelentős előny, hogy a technika különbséget tesz a vizsgált analit oldott és részecskében kötött formái között, melynek módját a következő, 2.5.2. alfejezetben részletesen bemutatom. Az spICP-MS technika kedvező sajátága, hogy képes a környezetben jellemzően kis koncentrációban (pl.  $10^3$ - $10^4$ /mL) előforduló nanorészecskék detektálására, szemben a legtöbb azonos célú módszerrel, amelyek esetén több nagyságrenddel nagyobb koncentrációra van szükség [43].

A részecskékhez rendelhető jelek mért gyakorisága alapján következtetni tudunk a részecskeszám koncentrációra; a kettő között arányosság áll fenn [63]. Ezen arányosság egyik legfontosabb jellemzője az aeroszol transzport hatásfok, amely meghatározásának legegyszerűbb módja ismert számkoncentrációjú nanodiszperzió vizsgálatával lehetséges. Ezt az értéket a mintabeviteli rendszer komponensei (porlasztó, ködkamra) és számos működési paraméter (mintafelszívási sebesség, porlasztógáz sebesség) is befolyásolja [43]. A transzport hatásfok meghatározása során azzal a feltételezéssel élünk, hogy minden egyes plazmába juttatott nanorészecske jelet produkál. Ezáltal azonban nem vesszük számításba azokat a részecskéket, amelyek jelintenzitása a kis méretük miatt nem válik el a háttértől, ami a mintabeviteli hatékonyság meghatározása során negatív hibát okozhat [70].

A részecskék individuális detektálhatóságának alapvető feltétele, hogy a vizsgált diszperzió stabil legyen a mérés ideje alatt. Mivel a mintabevitelkor a vizsgált diszperzióknak csak egy kis térfogata (kb. 1 mL) jut be az ICP-MS műszerbe, ezért a vizsgált mintarészletnek az egész mintára vonatkozóan reprezentatívnak kell lennie. Továbbá egy nem stabil diszperzióban a lejátszódó aggregáció is jelentősen megváltoztathatja a részecskék méreteloszlását. A részecskeméret növekedés hatására, a nagyobb méretű aggregátumok ülepedési sebessége is nagyobb lesz a primer részecskékhez viszonyítva. Mindez a detektált részecskekoncentrációt is megváltoztatja, ezért ennek meghatározása is komoly hibával végezhető el ilyenkor. Kiemelt figyelmet kell fordítani a stabilitásra a nagyméretű nanorészecskék (>80-100 nm) jelenlétekor, mivel ezek lassú ülepedése elkerülhetetlen. Az ultrahangos kezelés a stabilizálószer alkalmazása mellett gyakran alkalmazott módszer az aggregáció csökkentésére, a diszperziók

stabilitásának megőrzésére. A hosszabb ideig tartó kezelés ugyanakkor káros hatással is lehet a részecskék állapotára, azok oldódása, aprítódása miatt [70, 71].

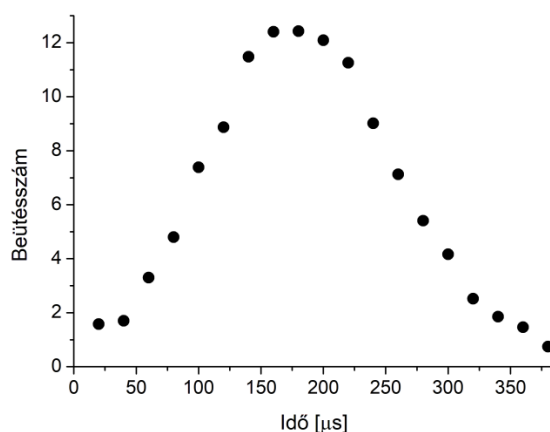
Az spICP-MS mérések során a részecskék individuális detektálása azáltal valósul meg, hogy az egyes minták mérési idejét a készülék felosztja rövidebb időegységekre, amelyek alatt a detektorba beérkezett ionok által kiváltott beütéseket külön-külön integrálja. Az individuális nanorészecskék által kiváltott tranziens jel hossza körülbelül 300-600  $\mu$ s [67, 72, 73]. Az spICP-MS mérések kivitelezése során „hagyományosan” 3-10 ms hosszúságú integrációs időket szokás beállítani [43, 72]. A cél a vizsgált nanodiszperzió megfelelő részecskeszám koncentrációra történő hígítása, amellyel elérhető, hogy az egyes integrációs időablakok alatt a véletlenszerűen érkező nanorészecskék közül legfeljebb egy-egy érje el a detektort. Egy elvégzett mérést követően a készüléknek bizonyos időre (stabilizációs idő, „settling time”) van szüksége a következő mérésre való felkészüléshez (jelfeldolgozás és adattovábbítás), amely alatt azonban a tranziens jel bizonyos részeit elveszíthetjük. Ezen információvesztés valószínűsége fokozottan megnő, amennyiben a vizsgálni kívánt részecskék jelének hossza összemérhető az integrációs idővel. Ebből a szempontból a minél hosszabb integrációs idő beállítása adódik kedvezőnek, ha azonban ezen értéket túl nagynak választjuk, fennáll a lehetősége, hogy az egyes detektálási idők alatt nem egy, hanem esetleg kettő vagy több részecske együttes jelét, esetleg jlrészleteit rögzítjük, amely pedig egy nagyobb részecske jelétől nem lesz egyértelműen megkülönböztethető [71]. Ezen utóbbi hiba is minimalizálható, amennyiben csökkentjük a részecskeszám koncentrációt, amely által kisebb valószínűséggel fog egy integrációs idő alatt több részecske érkezni a detektorba. Az eddigi megfontolások alapján célszerű a detektálási időt megfelelően hosszúnak, a részecskeszám koncentrációt pedig megfelelően alacsonynak választani a minél pontosabb és precízebb mérés érdekében [74]. Az integrációs és stabilizációs idő hatását az spICP-MS időfüggő jelekre a 11. ábra szemlélteti.



11. ábra. Az integrációs és a stabilizációs idő hatása monodiszperz nanorészecskék spICP-MS időfüggő jeleire [72]

A hagyományos tömeganalizátorral felszerelt ICP-MS készülékek esetén jellemzően nem lehetséges 1 ms-nál alacsonyabb integrációs idők beállítása, leginkább gyakorlatias okokból. Az elektronika ugyanis képes lenne a gyorsabb adatgyűjtésre, de az oldatminták porlasztásos mérésekor a hosszabb integrációs idők a jel stabilitását (kisebb szórását) biztosítják, emellett az elválasztástechnikával kapcsolt esetekben (pl. GC-ICP-MS) sem szükséges 10 Hz-nél nagyobb frekvenciájú adatgyűjtés. Az spICP-MS területen azonban lenne igény a nagyobb, pl.  $\mu\text{s}$  időfelbontású jelek rögzítésére is, ezért a terület kutatói ennek kivitelezésére saját maguk alakítottak ki speciális jelfeldolgozó rendszereket (pl. oszcilloszkóp összekötése a beépített detektorral) [67, 75-77]. Részben az spICP-MS térhódításának hatására az elmúlt években megjelentek a piacon a  $\mu\text{s}$ -os integrációs idők alkalmazására képes újabb ICP-MS modellek is. A Perkin Elmer készülékgyártó legújabb műszerei (NexION sorozat) képesek akár a 10  $\mu\text{s}$ -os adatgyűjtésre, lényegében stabilizációs/holtidő nélkül. Mivel az integrációs idő ezen esetben rövidebb az egyes nanorészecskék tranziens jelénél, ezért úgy képzelhető el szemléletesen a detektálás, mintha az integrációs időablakok „felszeletelnék” a részecskékből keletkező ionfelhők jelét. A szakirodalom szerint az egykomponensű gömbi részecskék tranziens jele Gauss-eloszlással közelíthető [76]. A 12. ábra jó közelítéssel monodiszperz nanorészecskék átlagolt időfüggő jelprofilját szemlélteti. A kiértékelés során ezen felszeletelt jelsorozatok külön-külön történő integrálása a feladat, amely végül megadja a detektált individuális nanorészecskék tömegével arányos beütésszámát [73, 78]. A nagy időfelbontású mérések

segítségével elméletben akár egy részecskén belül egynél több (néhány) izotóp detektálása is megvalósítható [79]. Egy további, a nagy időfelbontásból adódó lehetőség, hogy a tranziens jelek jobb felbontásának köszönhetően olyan magas számkoncentrációjú nanoszuszpenziók pontos analízise is kivitelezhetővé válik, amelyek esetén a hagyományos ms-os integrációs idők alkalmazásával a részecskék individuális detektálása már nem lenne megvalósítható [80]. Egyes kutatók szerint a vizsgálható dinamikus mérettartomány is kiszélesedhet, mivel az ionfelhő darabolásával elkerülhető nagy méretű részecskék mérése esetén a detektor üzemmód váltása [41]. Hátrányos ugyanakkor, hogy az integrációs idő csökkentése miatt a mért beütésszámok is alacsonyabbak lesznek, ami a kisebb méretű részecskéket detektálhatatlanná teheti [80, 81]. Egy további fontos szempont, hogy a  $\mu\text{s}$  tartományba eső integrációs idő a 27 vagy 40 MHz rádiófrekvenciával (RF) működő ICP plazma pulzálása miatt is nagyobb szórást eredményezhet.



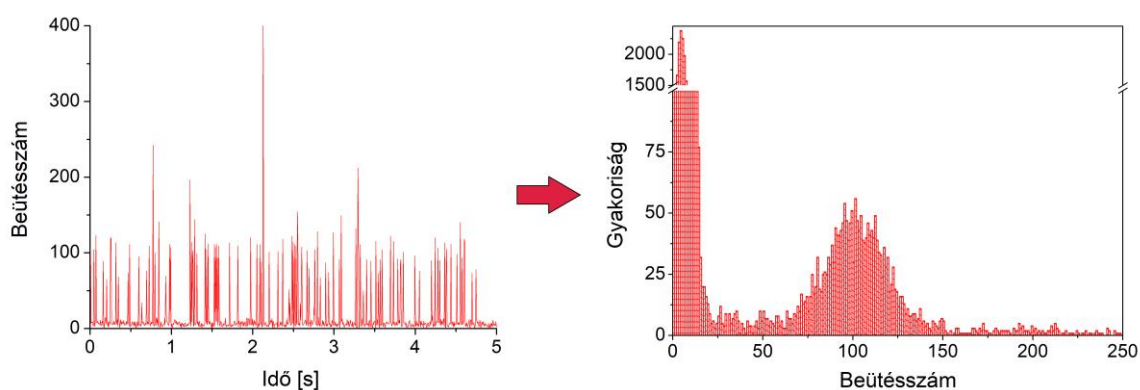
12. ábra. 82,1 nm átmérőjű, gömb alakú Ag nanorészecskék átlagolt, nagy időfelbontású spICP-MS jelprofilja

### 2.5.2. Adatkiértékelés és kalibráció

Az spICP-MS jelek kiértékelése statisztikai számítások elvégzését jelenti. A mérést követően az integrációs időegységek alatt detektált jelek a nyers adatsorban idő-intenzitás adatpárokként állnak rendelkezésre. A továbbiakban a kutatásaim során tanszékünkön rendelkezésemre álló normál (ms-os) időfelbontáshoz kapcsolódó kiértékelést részletezem.

A mért adatpárokból hisztogram készíthető, amely az egyes integrációs időablakok során mért intenzitások gyakoriságát ábrázolja (13. ábra). 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) rendelhető a háttérhez. Ennek a csúcshoz a magassága (gyakorisága) többszöröse a többi csúcshoz, a csúcs integrálja a teljes adatkészlet akár 90%-át is képezheti [82]. Mivel a mérés során a diszperziós közeg homogén oldatként viselkedik, ezért a háttércsúcs keskeny, szélessége az ICP-MS műszer jelstabilitásának függvénye. Alakja szimmetrikus, akárcsak az oldatok időfüggő mérésével kapott hisztogramoké, ezért az irodalom szerint ez a csúcs normál eloszlási függvénnyel illeszthető [41, 83, 84]. A háttércsúcsra illesztett görbe móduszával vagy a csúcsot alkotó jelek átlagával végezhető el a részecskékhez rendelhető jelintenzitások háttérkorrekciója [71, 85, 86]. A részecskékhez tartozó csúcsok alakja aszimmetrikus, lognormális eloszlással írható le legjobban [71, 87-89]. Több jellemző részecskemérettel rendelkező (multimodális) diszperziók esetén két vagy több részecskecsúcs jelenik meg a hisztogramon. A nanorészecske csúcsok alakja főként a nano rendszerekre jellemző lognormális méreteloszlásból ered [90]. Az aszimmetriához hozzájárul a nanodiszperziók cseppjeinek nagy változékonysága is, illetve a már korábban említett detektálási sajátosságok: a jelek egy része ugyanis statisztikusan származhatnak egy vagy több részecskétől, valamint ezek darabolódásából is.



13. ábra. 47,8 nm átmérőjű Au nanorészecskéktől származó időfüggő jelprofil részlet (bal oldalon) és a teljes, 120 s mérési idő adataiból készíthető spICP-MS hisztogram (jobb oldalon)

A nanorészecskék méretének, méreteloszlásának és az spICP-MS technika kimutatási határának meghatározásához elengedhetetlen a méretkalibráció. Az spICP-MS kalibrációs görbék kapcsolatot teremtenek a részecskék tömege és a detektált jelek között. A gyakorlatban a kalibráció kétféleképpen valósítható meg: standard nanorészecske szuszpenziókat alkalmazva vagy standard oldatok felhasználásával [43, 66]. Degueldre és munkatársai először 2006-ban publikáltak monodiszperz nanorészecskékkel végrehajtott

kalibrációt: a mérésekhez arany nanodiszperziókat használtak, öt pontos kalibrációs görbét (80-250 nm) vettek fel [66]. Amennyiben mind a standard, mind pedig a vizsgált nanoszuszpenziókban a részecskék alakja és sűrűsége megegyezik, közvetlen összefüggés teremthető a részecskeméret és a készülék válaszele között. [67]. Ideális esetben a részecskéktől származó tranziens jel a részecskékben lévő ionok darabszámát tükrözi, ami a jel és a részecskeméret (átmérő vagy sugár) között köbös kapcsolatot feltételez [66]. Ezt a legújabb plazma modellezési eredmények is megerősítik, amelyek szerint a szokásos ICP-MS gázáramlási körülmények között jó közelítéssel a teljes ionfelhő átjut a mintavevő kónusz furatán [91]. A részecske standardekkel kivitelezett kalibrációs módszert egyedül a monodiszperz, alaposan karakterizált nanorészecske standardok ritkasága - illetve bizonyos elemek esetén hiánya - korlátozza. A nanorészecske 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, több méretben rendelkezésre álló részecskék (pl. Au, Ag, Pt, SiO<sub>2</sub>) egyre szélesebb körben elérhetők a kereskedelmi forgalomban.

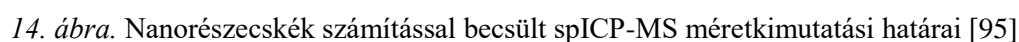
Standard nanorészecskék használata helyett gyakori kalibrációs mód az oldat standardek használata is, amelyre Pace és munkatársai mutattak be egy eljárást [43]. Ez azon a feltételezésen alapszik, hogy a plazmabeli lebomlást követően a detektálásukig a standard oldatokból és nanorészecskékből származó azonos anyagi minőségű analit ionok hasonlóan viselkednek. Az individuális nanorészecskék tömegét az azonos analitot tartalmazó oldatok integrációs időegység alatti tömegáramának és a mért intenzitás kapcsolata alapján számolják:

$$W = c \cdot \eta \cdot Q \cdot t_{int},$$

ahol  $W$  az integrációs időegység alatti analit tömegáram,  $c$  a standard oldat tömegkoncentrációja,  $\eta$  az aeroszol transzport hatásfok,  $Q$  a mintabeviteli sebesség,  $t_{int}$  pedig az integrációs idő. A detektált nanorészecskékben foglalt analit tömegének meghatározásával – és a geometria ismeretében - a részecskék mérete meghatározható. Ezeket a méréseket legtöbbször hagyományos pneumatikus porlasztókkal végzik, azonban ideálisabb lenne monodiszperz cseppgenerátorok alkalmazása, amelyek segítségével nagyon kicsi tömegáram, de közel 100%-os aeroszol transzport hatásfok érhető el [76, 92]. Ezek a speciális porlasztók jól szabályozható méretű, egyforma cseppeket állítanak elő,



Egy adott részecskeméret esetén a detektált jel intenzitása a vizsgált izotóp gyakoriságától is függ, hiszen amennyiben a részecskéket felépítő elem nem monoizotópos, akkor a jel megoszlik annak izotópjai között. A jelintenzitást tovább csökkenti, ha a részecskéket molekulák építik fel (például oxidok, szulfidok), mivel ebben az esetben a részecskék tömegének még kisebb hányadát fogja képviselni a detektált izotóp. 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, azonban mivel a nanorészecskék nagyon kis anyagmennyiségeket tartalmaznak, ezért a maradék 5-20% jelentősége nem elhanyagolható. A kimutatási határ értéke alapvetően attól is függ, hogy a plazmában kialakuló ionfelhő mekkora részben kerül detektálásra. Ezt az iontranszport hatékonyság és a detektálási hatékonyság szabja meg. Általában  $10^4$  -  $10^6$  bevitt atom vált ki a detektorban egy egységnyi jelet [76]. Az spICP-MS szakirodalomban a technikával kimutatható legkisebb részecskeméret által szolgáltatott jelet általában a háttér szórásának háromszorosával közelítik [66, 67, 71]. Lee és munkatársai mérések, illetve számítások alapján adtak becslést 40 elem nanorészecskéinek méretkimutatási határára [95]. Eredményeiket a 14. ábra mutatja be vázlatosan.



Az spICP-MS módszer esetén a nanorészecskék detektálhatóságának van felső határa is. Egy bizonyos méretnél (amely az anyagi minőségtől függ) nagyobb részecskék nem töltenek elég időt a plazmában a teljes lebomláshoz, ezért a detektálható ionok száma alulmarad a várható értékhez képest [41, 67]. A negatív mérési hiba mértéke a részecske sűrűségétől, atomtömegétől, illetve az olvadáspontjától és persze méretétől függ. Ezen kívül az 1  $\mu\text{m}$  méret feletti részecskék analízisét már a cseppek ködkamrában bekövetkező részleges eltávolítása is hátráltatja. Fontos megjegyezni továbbá, hogy a detektáló elektronika az ICP-MS műszerekben a jelintenzitástól függően impulzus vagy analóg üzemmódban gyűjti az adatokat. Kis mért ionkoncentráció esetén a 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 a tranziens jelek egy részének elvesztését okozza [81]. Néhány száz nanométeres átmérővel rendelkező részecskék esetén ez a limit könnyedén elérhető a részecskék aggregációjának következtében [43].

### **2.5.3. Alkalmazások, fejlődési irányok**

Degueldre első publikációit követően néhány év eltelt, mire az ICP-MS szakmai közösség felfigyelt az egyrészecskés technikában rejlő lehetőségekre. Ezt jól bizonyítja, hogy 2010-et követően exponenciális növekedésnek indult a témában születő publikációk éves száma [96]. Ezek között egyre gyakoribbak a technika alkalmazhatóságának határait feszegető tanulmányok, amelyek a nanorészecskék kimutatását és karakterizálást a legkülönbözőbb mintatípusokban valósítják meg. A technika egyszerű alkalmazási lehetőségeinek irányából a komplex tanulmányok kidolgozása felé halad ezen publikációk témája [48]. Kezdetben még csak standard részecskéket laboratóriumi körülmények között juttattak különböző mintamátrixokba, de napjainkra eljutottunk addig, hogy valódi mintákban természetes és mesterséges kolloid részecskék vizsgálata is megvalósításra kerül. Kihasználva az ICP-MS készülékek kiemelkedő mátrixtoleranciáját és az egyrészecskés technika alacsony részecskeszám kimutatási képességeit, lehetőség nyílik biológiai minták vizsgálatára, pl. növények és növényi részek [97-99], állati szövetek [100-102], illetve környezeti minták analízisére, pl. talaj [103] és vízminták [104-107]. Nanotoxikológiai szempontból fontosak az élelmiszeripari termékek spICP-MS vizsgálatai is [108-110].

Számos tanulmány alkalmazta az spICP-MS technikát a fogyasztói [111-113] és az ipari termékekben [114] található nanorészecskék kimutatására és karakterizálására, sőt a technika még a bűnügyi vizsgálatok területén is bizonyította potenciális alkalmazhatóságát [115]. Egy új és rendkívül érdekes technika az individuális sejtek fémtartalmának detektálását megvalósító egyetlen sejt ICP-MS (single cell ICP-MS, scICP-MS) [116, 117], amely alapjait az spICP-MS-ből meríti.

A szakirodalom szép számban vonultat fel spICP-MS alapú kapcsolt technikákat is. Jellemzően – ahogy a speciációs vizsgálatok során – az ICP-MS készüléket megelőzően valamilyen elválasztástechnikai módszert alkalmaznak a komplex minták komponenseinek szeparációja céljából. Az egyik legkedveltebb az FFF-spICP-MS kapcsolás [113, 118, 119]. A két módszer kiegészíti egymást: az FFF felelős az elválasztásért és alkalmas a kisebb méretű részecskék detektálására, az spICP-MS pedig képes az oldott anyagtartalom vizsgálatára, illetve az elemanalitikai analízis megvalósítására [61]. Kapilláris elektroforézissel kapcsolva az spICP-MS-t (CE/spICP-MS) lehetőség nyílik, hogy a vizsgált rendszerekben a részecskék méreteloszlását hidrodinamikai átmérőjük és a bennük foglalt analittömeg szerint egyidejűleg megvalósítsák gyorsan, nagy felbontással [120, 121]. Tanulmányok születtek továbbá a kisebb felbontó képességgel rendelkező hidrodinamikusan kromatográfiával (HDC/spICP-MS) [122-124] történő kapcsolás vizsgálatára is.

Az új ICP-MS készülék konstrukciók megjelenése is nagy mértékben hozzájárult az egyrészecskés technika fejlődéséhez. A 2010-es évek elején megjelentek a piacon az első hármas kvadrupólus tömeganalizátoros, vagy más néven ICP-tandem, tömegspektrométerek (ICP-MS/MS). Ezek valójában két kvadrupólus tömeganalizátorral és egy köztük elhelyezett reakció/ütközési cellával rendelkeznek, amely nagyfokú rugalmasságot tesz lehetővé a spektrális interferenciák leküzdésében. Segítségükkel  $\text{TiO}_2$  [110], illetve  $\text{SiO}_2$  [125] nanorészecskék detektálása is lényegesen alacsonyabb kimutatási határokkal megvalósítható, mint a klasszikus tömeganalizátorral felszerelt készülékekkel. A time-of-flight (TOF) analizátorral felszerelt ICP-MS készülékek fejlődése is nagy lehetőségekkel kecsegtet az spICP-MS kutatások számára. Ilyen analizátorral megvalósítható sok izotóp egyidejű detektálása is, amely az összetett, többkomponensű nanorészecskék vizsgálata során juthat fontos szerephez [126]. Akár a mesterségesen előállított és a természetes kolloid és nanorészecskék megkülönböztetése is megvalósíthatóvá válik többelemes ujjlenyomatszerű analízis, illetve izotóparányok vizsgálata alapján [84].

### 3. Célkitűzés

A szakirodalomban az spICP-MS technikát döntően egykomponensű, tömör részecskék vizsgálatára alkalmazzák, ugyanakkor az összetett részecskék is nagy gyakorlati jelentőséggel bírnak, a karakterizálásuk fontos feladat. Mindezek miatt fő célként tűztem ki az spICP-MS technika analitikai lehetőségeinek kiterjesztését a többkomponensű, különböző szerkezetű nanorészecskék összetételének és más jellemzőinek (pl. porozitás, sűrűség) meghatározására. Az analitikai cél elérése érdekében szükséges a kísérleti paraméterek hatásának tanulmányozása és a többkomponensű részecskék időfüggő ICP-MS jelprofiljai jellegzetességeinek vizsgálata is. Tervem része volt a kidolgozott új analitikai eljárások teljesítőképességének felmérése és más, alternatív vizsgáló eljárásokkal (pl. SEM-EDX, TEM, XPS, SAXS stb.) való alapos összehasonlítása. A kísérletek során vizes közegben diszpergált és stabilizált nanorészecskéket alkalmazok, amelyek egy része kereskedelmi forgalomból beszerzett standard részecske, más része pedig partnereink által kifejezetten a kísérletek számára szintetizált és alternatív eljárásokkal karakterizált részecske.

A szakirodalomban jelenleg hiányzik az összetett nanorészecskék különböző ICP-MS alapú technikákkal végezhető összetétel vizsgálatának szisztematikus tanulmányozása. Emiatt további céлом volt a diszpergált részecskék feloldásával, illetve közvetlen beporkasztásával történő, oldatos üzemmódú ICP-MS alapú összetétel meghatározási módszerek kidolgozása, továbbá teljesítőképességük összehasonlítása egymással, valamint az spICP-MS technikáéval.

Végezetül demonstrálni kívánom a kidolgozott analitikai módszerek alkalmazhatóságát is többféle tudományos területen. Ezek között kiemelt jelentőségű a fizikus és mérnök partnereinkkel közösen folytatott, szikrakisülési nanorészecske generátorok által előállított részecskék összetételének a készülékparaméterek változtatásával történő hangolási lehetőségeire irányuló kutatás, de emellett példákat mutatok be a katalizátorok és biológiai anyagok vizsgálatának lehetőségeire is.

#### 4. A felhasznált kísérleti eszközök, módszerek és anyagok

A normál időfelbontású egyrészeckés és az oldatos ICP-MS méréseimet a tanszékünkön működő Agilent 7700x, a nagy időfelbontású spICP-MS vizsgálatokat pedig egy Perkin Elmer NexION 350 (BOKU, Ausztria) típusú ICP-MS készülékkel végeztem. Mindkét berendezés mintabeviteli rendszere egy vezérelhető automatikus mintaadagolóból, perisztaltikus pumpából, pneumatikus elven működő mikrokoncentrikus porlasztóból (MicroMist) és Scott-féle, illetve ciklon rendszerű ködkamrából állt. Mindkét műszer kvadrupólus tömeganalizátorral rendelkezett. A kutatásaim során fejlesztett ICP-MS alapú módszerekhez felhasznált összehasonlító mérés technikák berendezéseinek adatait a 3. táblázat foglalja össze.

Módszer, műszer	A készülék típusa, kiegészítői
HRTEM	FEI Tecnai G <sup>2</sup> 20 X-TWIN
SEM, SEM-EDX	Hitachi S-4700 Röntec energia diszperzív spektrométer
gázadszorpció (BET) analizátor	Quantachrome NOVA 2200
SAXS	Philips PW 1820 röntgencső, KCEC/3 Kratky-kamera
XPS	SPECS Phoibos 150 MCD 9 hemiszférikus elektron energia analizátor
HRTEM-EDX	FEI Titan G <sup>2</sup> 80-300

3. táblázat. Az értekezés során bemutatott összehasonlító mérés technikák berendezései és kiegészítői

Az spICP-MS méretkalibrációhoz és kísérleti paraméterek optimalizálásához kommerciálisan vásárolt standardek, illetve partnereink által előállított nanoszuszpenziókat használtam. Ezen egykomponensű részecskék adatait a 4. táblázat foglalja össze.

Részecske típus	Méret [nm]	Gyártó/partner
Gold NanoXact	28,8; 39,3; 61,3; 75,4	Ted Pella
Gold Ultra Uniform	47,8; 99,4	NanoComposix
Silver NanoXact	43,4; 59,0; 82,1; 95,7	Ted Pella
SiO <sub>2</sub> NanoXact	277; 386; 518	NanoComposix
Platina (magnövesztéses technikával előállított [127])	20,1; 40,7; 51,5; 58,2	Dr. Sági András és munkatársai

4. táblázat. Az spICP-MS méretkalibrációhoz és a kísérleti paraméterek optimalásához felhasznált részecskék adatai

A továbbiakban az értekezésemben bemutatott kísérletek során felhasznált összetett nanorészecskéket sorolom fel, röviden kitérve szintézisük módjára is. Az együttműködő partnereink által előállított részecskék elektronmikroszkópos képeit az eredményeim diszkusszióját tartalmazó fejezetekben mutatom be - elsősorban azért, mert az ICP-MS eredmények megértéséhez szükségesek a képeken látható adatok.

A vizsgálataimhoz használt Au-Ag mag-héj szerkezetű nanorészecskék kereskedelmi forgalomból (NanoComposix, San Diego, USA) kerültek beszerzésre (bizonylataik a <https://nanocomposix.eu> weboldalon érhetők el).

Az Au-Ag homogén ötvözet és az üreges Au nanorészecskéket Juhászné Dr. Csapó Edit és munkatársai (SZTE, Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék) állították elő és karakterizálták vizsgálataim számára. A homogén részecskéket ezüst és arany sók redukciójával és magnövesztéses technika alkalmazásával [51], az üreges nanorészecskéket pedig Wang és munkatársai módszerével [128] szintetizálták. A korábban bemutatott 82,1 nm átmérőjű Ag standard nanorészecskéket (Ted Pella, Redding, USA), illetve aransót tartalmazó oldatot alkalmazva, galváncserés reakcióban építették ki az Au héjú üreges nanostruktúrákat.

A platínával dekorált nanokompozitokat, az Au/SiO<sub>2</sub> és Ag/SiO<sub>2</sub> nanokompozit hordozó részecskéit és a porozitás vizsgálata során használt mezopórusos szilika részecskéket Dr. Sági András és munkatársai (SZTE, Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék) szintetizálták. A dekoráló platina nanorészecskék minden esetben redukciós

technikával kerültek előállításra. A nagymértékben monodiszperz, gömb alakú  $\text{SiO}_2$  részecskék szintézise az úgynevezett Stöber-módszerrel történt [129]. A mezopórusos  $\text{Co}_3\text{O}_4$  hordozó részecskéket KIT-6 típusú szilika, az SBA-15 részecskéket Pluronic-123 kopolimer templát részecskék felhasználásával szintetizálták. A tömör  $\text{Co}_3\text{O}_4$  részecskék kereskedelmi forgalomból kerültek beszerzésre (Merck GmbH, Németország). A wolfram-trioxid nanoszálakat hidrotermális eljárással állították elő. A dekoráló platina részecskéket ultrahangos kezeléssel rögzítették a hordozók felületére (kivéve a kommerciálisan vásárolt tömör  $\text{Co}_3\text{O}_4$  részecskék esetén, ahol impregnálással a felületen hoztak létre apró Pt nanorészecskéket). Az  $\text{Au/SiO}_2$  és  $\text{Ag/SiO}_2$  nanokompozitok dekoráló részecskéit Juhászné Dr. Csapó Edit és munkatársai készítették redukciós szintézissel, amelyeket a Stöber  $\text{SiO}_2$  részecskék felületén aminocsoportok kialakítását követően rögzítettek Dobrowolska és munkatársai közleménye alapján [130].

A szikrakisüléssel előállított Au-Ag, Au-Co, Au-W és Ag-Co nanorészecskéket Dr. Geretovszky Zsolt és munkatársai (SZTE Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék), míg a La-Fe-Si részecskéket Dr. Andreas Schmidt-Ott és munkatársai (TU Delft, Hollandia) közreműködésével generáltuk.

A vizsgált nioszómák nem ionos felületaktív anyagokból (szorbitán-monosztearát és koleszteril-poli-24-oxietilén-éter) és koleszterinből kerültek előállításra Dr. Deli Mária és munkatársai által (SZBK Biofizika Intézet). A szintézisanyagokat (és a célzó ligandokat) kloroform és etanol keverékében oldották fel, majd a szerves oldószerek eltávolításával egy kiszáradt lipid filmet nyertek, amit újra hidratáltak PBS foszfát pufferrel, ami a töltet lantán-nitrátot is tartalmazta. Ezt szonikálták, magas nyomáson extrudálták és ultracentrifugálták.

A nanodiszperziók homogenitásának biztosítására és aggregációjuk megszüntetésére egy Bransonic 300 (Ney, USA) típusú ultrahangos kádat alkalmaztam. Az oldatok és a szuszpenziók készítését, illetve hígítását nyomanalitikai tisztaságú ioncserélt víz (MilliPore Elix 10 Synergy víztisztító, USA) felhasználásával végeztem. A nanorészecskék feloldását ultranyom analitikai tisztaságú  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  és  $\text{HF}$  ásványi savak (VWR Chemicals, USA és Merck GmbH, Németország) és egy DLAB MS7-H550-Pro (DLAB Scientific, USA) fűtőlap felhasználásával végeztem. A feltárást követő szűrésekhez teflon membrános, 0,22  $\mu\text{m}$  pórusméretű fecskendőszűrőket használtam. Az ICP-MS kalibráló oldatokat az Inorganic Ventures IV-ICPMS-71A, -71B és -71C multi elemes standardjaiból készítettem.

Az összetett nanorészecskék ICP-MS mintaelőkészítését és méréseinek kivitelezését is nagy körültekintéssel végeztem. Az alkalmazott mintatartó, illetve feltárási edények és a

hígításhoz használt hiteles mérőlombikok tisztítása híg (0,5-1 v/v%) sósav és salétromsav váltott alkalmazásával történt a nyomanalitikai szennyezések elkerülése érdekében. Az ICP-MS készülék a gyártó által javasolt módon történő automatikus hangolása (plazmafáklya pozíció, ionoptika, tömeganalizátor, detektor beállítások stb.) minden műszerindítás előtt megtörtént a gyári hangoló oldatok (Agilent G1820-60410) használatával. Az oldatos üzemmódú mérések végrehajtása során az ICP-MS szakirodalomban összegyűjtött tapasztalatokra is támaszkodtam. Az alacsony (meghatározási határ környéki) analit koncentrációjú minták esetén minden esetben elvégeztem a jelintenzitás maximálását szolgáló készülékparaméterek (plazmateljesítmény, mintázási mélység, porlasztógáz áramlási sebesség) kézi optimálását. A különböző mintatípusok esetén a mérések előtt elvégeztem a mintabeviteli rendszer be-, illetve kimosási idejének optimálását, különös figyelmet fordítva a memória effektussal rendelkező elemekre (pl. Au), hogy biztosítsam a megfelelő jelintenzitás stabilitást, illetve, hogy elkerüljem a minták keresztszennyeződését. A mérések folyamán rendszeresen alkalmaztam belső standardet, illetve úgynevezett minőség ellenőrzési (quality control, QC) mintákat. Törekedtem a vizsgálandó analit lehető legtöbb izotóp vonalán való mérésre, részben azért, hogy minél több mérési eredmény álljon rendelkezésemre a kiértékelés során, részben pedig a mérések megbízhatóságának ellenőrzése érdekében. Minden esetben elvégeztem a vizsgált tömegszámok ütközési cellás mérését is, a többatomos spektrális zavaró hatások felderítése és elkerülése céljából.

Az ICP-MS műszerek adatgyűjtő szoftverei az Agilent Mass Hunter és a Syngistix Nano Application Module voltak. A kísérleti adatok feldolgozásához és kiértékeléséhez a Microsoft Excel 2016 (Microsoft Corp. USA) és az Origin 8.6 (OriginLab Corp. USA) szoftvereket, valamint a kutatócsoportunkban kifejlesztett célszoftvert [70] használtam.



## 5. Kísérleti eredmények és értékelésük

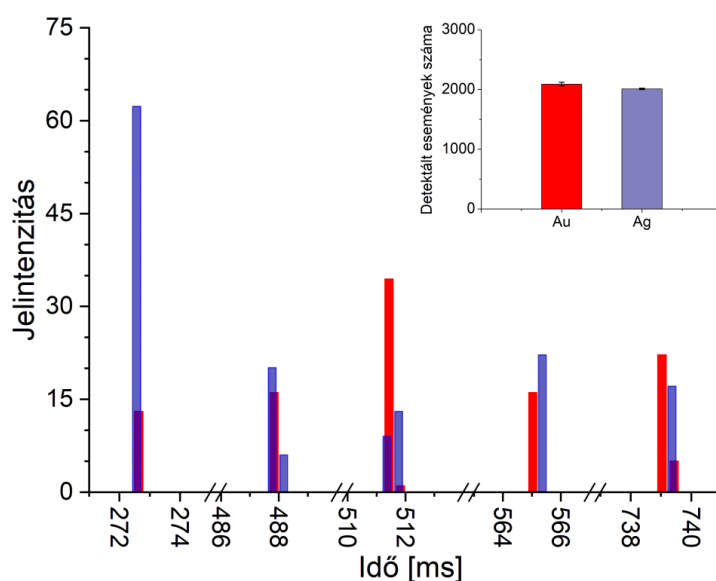
### 5.1. spICP-MS módszerfejlesztés összetett nanorészecskék tulajdonságainak vizsgálatára

#### 5.1.1. Kétkomponensű részecskék összetételének kvalitatív vizsgálata

Általánosan a kétkomponensű (leggyakrabban kétfémes) nanorészecskék előállításakor alapvető fontosságú információ a szintézissel foglalkozók számára annak ellenőrzése, hogy a két komponens valóban mindegyik részecskében jelen van-e, vagy csak egykomponensű részecskék elegyét sikerült előállítani. Érthető okokból a részecskék halmazának átlagos kémiai összetétele ebből a szempontból nem elég informatív. Ennek a vizsgálatnak az elvégzésére elsősorban olyan eljárások alkalmasak, amelyek kellő térbeli felbontással és érzékenységgel rendelkeznek, hogy individuális nanorészecskék összetételét legyenek képesek mérni - ezek közé tartozik például a SEM-EDX vagy TEM-EDX. Az spICP-MS megközelítés is alkalmazható, azonban mivel a nanorészecskék plazmabeli áthaladási ideje (tartózkodási ideje) az irodalmi adatok és saját mérésem alapján is 300-600  $\mu$ s [67, 72, 73] (amit főként a részecske mérete, valamint a diffúzió miatt az alkotó elemek tömegszáma határoz meg), ezért a leggyakrabban alkalmazott, kvadrupólus tömeganalizátorral végzett, normál időfelbontású spICP-MS mérésekkel egyszerre csak egy elem detektálása lehetséges részecskénként. Merrifield és munkatársai ugyanakkor megmutatták, hogy közvetett bizonyítékot nyerhető a két elem együttes előfordulására vonatkozóan, ha a két komponens tömegszámán mért detektálási események száma jó egyezést mutat. Ezt a koncepciót Au-Ag mag-héj szerkezetű részecskék tanulmányozása során demonstrálták [131].

Saját kísérleteim során úgy találtam, hogy megfelelő körülmények esetén nagy időfelbontású spICP-MS mérésekkel közvetlenebb információ is szerezhető ebben a kérdésben. A sikeres méréshez alapfeltétele, hogy a tömeganalizátor áthangolásához és egy új tömegszámon való méréshez szükséges holtidő minél rövidebb, a nanorészecskék ionfelhőinek áthaladási ideje pedig minél hosszabb legyen, hogy az egyes részecskék individuális detektálása során a mért tömegszámok közötti oda-vissza váltásra és detektálásra legalább egyszer (optimálisan többször) sor kerülhessen. Nagy időfelbontású spICP-MS kísérleteim során a legalacsonyabb beállítható integrációs idő (a detektált tömegszámok változtatásával), illetve a holtidő is 100-100  $\mu$ s volt. A kísérletek során 79 nm méretű gömbi Au-Ag ötvözet nanorészecskéket vizsgáltam, amelyek bizonylatolt

összetétellel rendelkeztek. Ezen részecskék plazmán való áthaladási ideje kb. 500  $\mu$ s volt (30. ábra), ami a fentiek szerint legfeljebb kettő oda-vissza váltást és detektálást tud magába foglalni. A részecskék időfüggő jeleit szemléltető 15. ábrán jól láthatóak az Au és Ag tömegszámokhoz tartozó csúcsok időbeli együttállásai. Ezt kiegészítendő, megvizsgáltam a detektált események számát is, ami szintén jó egyezést mutatott. Ezek alapján azt a következtetést lehet levonni, hogy a vizsgált szuszpenzióban összetett részecskék találhatók, amit természetesen ebben az esetben a gyártói bizonylat is igazol.



15. ábra. 79 nm-es, Au-Ag mag-héj szerkezetű (51 nm Au mag és 14 nm Ag héj) nanorészecskék mérésekor rögzített, nagy időfelbontású spICP-MS időfüggő jelsorozatainak egyes részletei és a mérés során az Au és Ag tömegszámain detektált események száma

Érdemes megjegyezni ugyanakkor, hogy a sikeres méréshez ilyen vizsgálatoknál az is szükséges, hogy a nagyon rövid integrációs időablakban beérkező ionokat mindkét elem esetében képes legyen a műszer detektálni, ez pedig nem csak a műszer érzékenységétől, hanem a detektált izotópok relatív gyakoriságától és az elem részecskebeli koncentrációjától is függ. Ha a kisebb koncentrációjú elem detektált izotópjának relatív gyakorisága alacsony, akkor előállhat az a helyzet, ebből az elemből esetleg egyáltalán nem detektáljuk annak jelenlétét a rövid integrációs időablakokban és téves következtetést vonunk le a mérési adatokból. Jóval kisebb mértékben, de a részecskék szerkezete is befolyásolhatja a mérési eredményt, hiszen egy mag-héj részecskénél nem lehet egyenletes a komponens elemek koncentrációja az egyes időablakokban, míg egy ötvözet részecskénél ez könnyebben előfordul.

Mivel a részecskék véletlenszerűen érkeznek a plazmába, ezért rövid integrációs idők alkalmazása esetén ráadásul azok jelei is véletlenszerű arányban szeletelődnek időben, így könnyen előadódhat, hogy az első vagy utolsó időszak egyike, vagy másik elemnél nem ad detektálási eseményt egy részecskén belül. Ezért fontos, hogy legalább kétszer, de inkább háromszor lehessen oda-vissza váltani az elemek jelei között az összetett részecskék megbízható kvalitatív analízise során (a háromszori váltás lehetőséget ad, hogy legalább a középső időszakban a lehető legjobb kondíciók uralkodjanak a detektáláshoz). Az ilyen analízishez köthető, a részecske méretére és összetételére vonatkozó detektálhatósági kritériumok számszerű becslését akkor lehet könnyen megtenni, ha rendelkezésünkre állnak bizonylatolt, tiszta egykomponensű nanorészecskék különböző méretben. Ezek méretkalibrációs mérése során a méretszerinti kimutatási határ (átmérő) normál időfelbontásos mérések révén előzetesen meghatározható mindkét alkotó elemre ( $LOD_{méret,A}$  és  $LOD_{méret,B}$ ), míg nagy időfelbontású mérések révén, amelyekhez rendelhető időállandókat  $t_{int}$  és  $t_{holt}$  változókkal jelölhetjük, a legkisebb detektálható méretű részecskék plazmabeli áthaladási ideje is kimérhető ( $t_{áthaladási\ min.,A}$ ,  $t_{áthaladási\ min.,B}$ ). Amennyiben  $c_A$ -val és  $c_B$ -vel jelöljük a két elem atomjainak relatív koncentrációját ( $c_A + c_B = 1$ ) a vizsgálandó homogén ötvözet nanorészecskében, akkor pl. A nagy időfelbontású detektálhatóságának feltétele  $t_{int}$  idő alatt közelítőleg az, hogy legalább annyi atom érkezzon be belőle a detektorba, amennyi a legkisebb kimutatható méretű ( $LOD_{méret,A}$ ) részecskében található. Itt jegyzem meg, hogy ebben a közelítő számolásban minden gömb alakú részecskét gondolatban egy azonos térfogatú kockával helyettesítünk, ami lehetővé teszi, hogy az időszakokban egyenlő anyagmennyiséget feltételezzünk.  $LOD_{méret,A}$  geometriai úton térfogattá, majd a tiszta A komponens tömbi sűrűsége felhasználásával tömeggé alakítható, amiből az atomtömeg és relatív izotópgyakoriság felhasználásával kiszámítható az A elem atomjainak száma a legkisebb detektálható egyfémes részecskében. Ennek  $\frac{t_{áthaladási\ min.,A}}{t_{int}}$  hányada kell, hogy a detektorba érkezzon az integrációs időablakok alatt. Azonos méretű, kétkomponensű részecskénél ennek  $c_A$  hányada áll csak rendelkezésre, vagyis ilyen részecskénél  $\sqrt[3]{\frac{(LOD_{méret,A})^3}{c_A}}$  lesz a méret szerinti kimutatási határ. Ha tehát ennél nagyobb méretű a vizsgálandó kétkomponensű részecskénk, akkor elvben képesek lehetünk az A komponens megfelelő detektálására benne. Analóg módon becsülhető a B komponens kimutathatóságának feltétele is; az így kapott két méretszerinti kimutatási határ közül a

nagyobbat kell alkalmaznunk annak szükséges mércéjéül, hogy megfelelően detektálhatóak-e a komponensnek az összetett részecske kvalitatív analíziséhez.

A valóságban a részecskék általában közelítőleg gömb alakúak, ami miatt az egyes időszelletekben nem azonos átlagos mennyiségű atom kerül detektálásra. Az áthaladási idő és az integrációs, valamint a holtidők relációjára vonatkozóan is célszerű tehát szabni egy minimum feltételt, ami az áthaladási idő részecskeátmérővel való közelítő lineáris arányossága miatt [73] végsősoron a minimális detektálható részecskeméretre is kihat. Amennyiben tehát legalább háromszori váltást követelünk meg a detektálás során, amint azt fentebb kifejtettem, akkor ez a feltétel a bevezetett mennyiségek felhasználásával ekvivalens azzal, hogy a  $t_{\text{áthaladási min.}} = 2 \cdot n \cdot t_{\text{int}} + (2 \cdot n - 1) \cdot t_{\text{holt}}$  egyenlet megoldása  $n \geq 3$  értéket adjon. A két komponensre nézve kissé különböző áthaladási idők adódhatnak, amelyek közül a kisebbre számolt  $n$  értékre ellenőrzendő a feltétel. Látható, hogy a 15. ábra esetében a detektálhatóságra ez a feltétel nem teljesült maradéktalanul (a részecskék általában csak kettős jelcsúcsokat szolgáltatnak). Ezt a teszt részecskék mag-héj szerkezete és részeinek méretarányai okozták, a kapott információ azonban így is kielégítő, mivel az több ezer részecske detektálásán alapul.

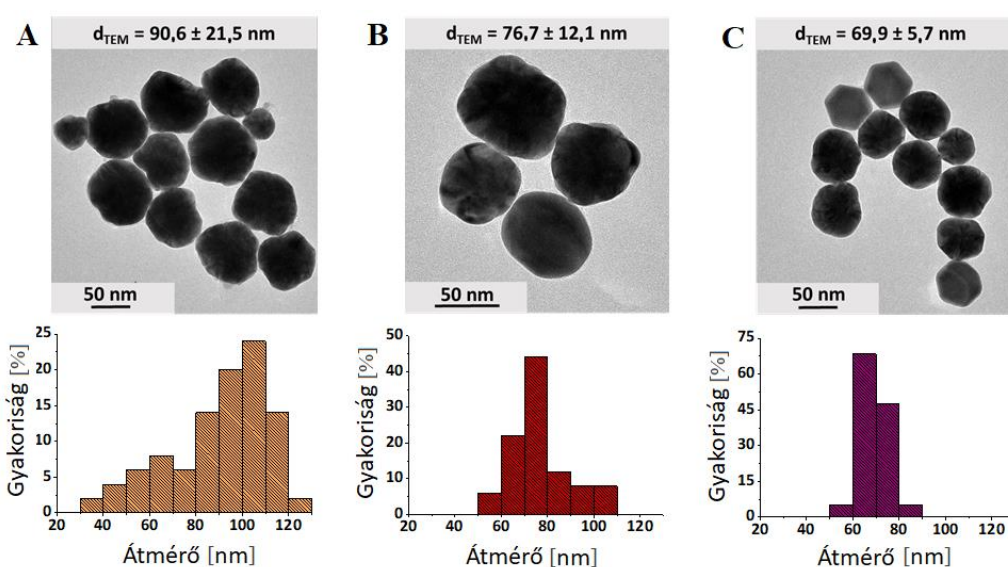
Még két megjegyzést érdemes itt tenni. Egyrészt fontosnak tartom leszögezni, hogy kvantitatív összetétel információ kinyerése a fenti módon nem lehetséges, mivel még az érzékenységgel és a természetes izotópgyakorisággal korrigálva sem várható el, hogy a csúcsok magassága arányos legyen az összetétellel, ugyanis a véletlenszerűen érkező részecskék tranziens jelének egy ismeretlen részét elveszítjük a holtidő miatt. Amint azonban később látni fogjuk, az összetétel információ a részecskéket felépítő elemek külön-külön történő, normál időfelbontású méretkalibrált mérésével kinyerhető. Másrészt megfelelően gyors ICP-MS készülékkel a vizsgálat koncepciója kiterjeszthető többkomponensű (pl. 3-4) részecskékre is.

## **5.1.2. Kétkomponensű részecskék összetételének kvantitatív vizsgálata**

### **5.1.2.1. Kétfémes részecskék**

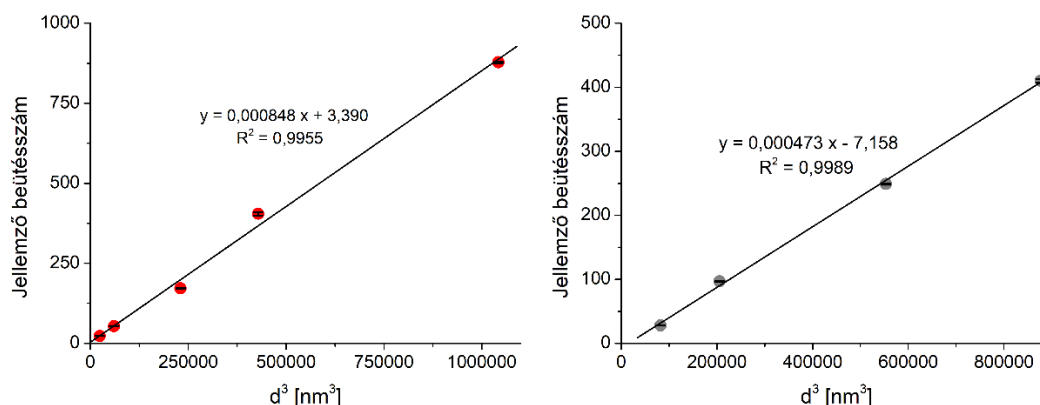
A kétfémes nanorészecskék átlagos mennyiségi összetételét (részecsketömegarányokon) a legelterjedtebben SEM- vagy TEM-EDX, XPS, illetve a részecskék feltárása/feloldása után oldatos ICP-MS módszerekkel szokás meghatározni [44, 132]. Az spICP-MS egy praktikus és ígéretes alternatívát kínálhat ezen a területen is, ezért összehasonlító méréseket végeztem, hogy a technika pontosságát és precizitását megvizsgáljam. Ezen kísérleteim

során különböző összetételű Au-Ag kétfémes nanorészecskéket használtam a teszteléshez. A részecskék egyrészt mag-héj szerkezetű nanorészecskék (az ezüst héj vastagsága 14,0 nm, az arany mag átmérője 51,0 nm), illetve homogén ötvözetek voltak (Au-Ag molarány: 40:60, 60:40 és 20:80). Az utóbbi részecskék reprezentatív TEM képeit és méreteloszlását a 16. ábra szemlélteti. Az spICP-MS teljesítményét két másik ICP-MS alapú technikával is hasonlítottam össze: a nanorészecskék szuszpenzióját közvetlenül beporlasztva (amelyet a szakirodalom időnként megemlít, de szisztematikus vizsgálata hiányzik), illetve a diszperziók savas feltárását követően az így előállt oldatok kvantitatív mérését, mindkét esetben oldatos kalibráció alkalmazva.



16. ábra. A vizsgált homogén ötvözet Au-Ag nanorészecskék (A: 40:60, B: 60:40, C: 80:20 molarány) reprezentatív TEM képei és méreteloszlás histogramjai

Az spICP-MS mérésekhez a stabilizált nanodiszperziók körülbelül  $5 \cdot 10^4 \text{ mL}^{-1}$  részecskeszám koncentrációjúra lettek hígítva, majd direkt beporlasztás mellett időfelbontásos analízisükre került sor. Mivel az általam használt Agilent 7700x készülék csupán egy izotóp mérését teszi lehetővé egy integrációs időablak alatt, ezért a kétfémes részecskék Au és Ag tartalmának analízise két külön mérés során történt. Ehhez illeszkedően egymástól független méretkalibrációkat hajtottam végre a két elemre, egyfémű gömb alakú standard részecske szuszpenziókat felhasználva (17. ábra).



17. ábra. Au (bal oldalon) és Ag (jobb oldalon) nanorészecskék spICP-MS méretkalibrációs grafikonjai

Megmérve az Au-Ag kétkomponensű mintákat, mindkét elemre egy olyan virtuális részecske átmérőt kaptam, amely egy olyan gömb alakú részecskéhez tartozik, amely a kérdéses elem térfogatából pontosan annyit tartalmaz, mint ami a vizsgált kétfémes részecskékben található. Tömbi sűrűséget feltételezve, az így nyert térfogatok átszámolhatók tömeggé, amelyekből pedig a molarány számítható. Az oldatos ICP-MS technikák részletes leírását és eredményeinek diszkusszióját az 5.3.1. alfejezetben tárgyalom részletesen. A különböző ICP-MS mérés technikák eredményei és teljesítménye a 5. táblázatban láthatóak.

Részecske	Névleges/ referencia molarány	Egyrészecskés ICP-MS		Oldatos ICP-MS a részecskék direkt beporlasztásával		Oldatos ICP-MS a részecskék feloldásával	
		Molarány	Precizitás	Molarány	Precizitás	Molarány	Precizitás
Mag-héj	0,7500	0,6895	0,0058	0,3579	0,0269	0,7234	0,0211
40:60 ötvözet	0,6667	0,7444	0,0111	1,639	0,0880	0,7560	0,0254
60:40 ötvözet	1,500	1,585	0,0358	3,207	0,1988	1,586	0,0531
80:20 ötvözet	4,000	3,934	0,0838	10,11	0,7976	4,320	0,1650

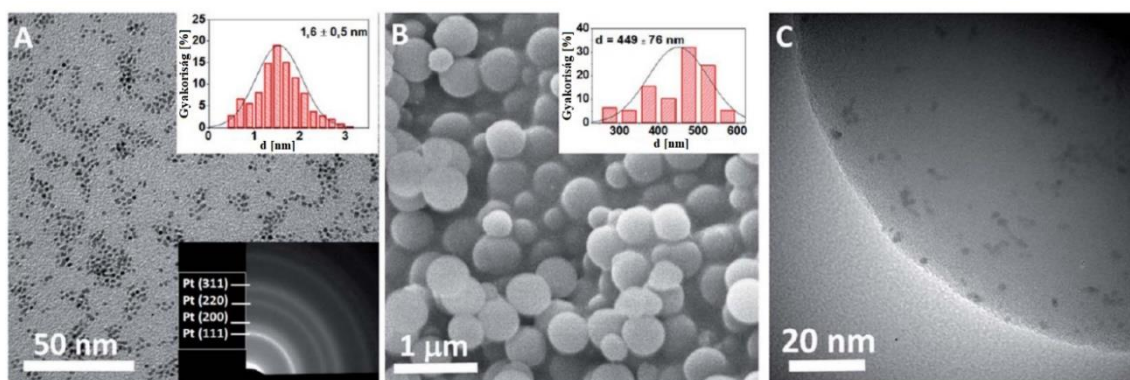
5. táblázat. A három alkalmazott ICP-MS alapú technika analitikai teljesítményének összehasonlítása kétfémes Au-Ag nanorészecskék összetételének meghatározására

Az spICP-MS kiváló eredményeket szolgáltatott a részecskék feloldását követő oldatos technikához hasonlóan. Megegyező szintű pontosság érhető el, kiemelkedő precizitással. A jó analitikai teljesítmény részben azzal magyarázható, hogy a közvetetten a részecskejelből számolt molarány meghatározása néhány ezer részecske detektálásán alapult a 100 s mérési idő alatt és a mérések a lehető leghasonlóbb körülmények között

kerültek megvalósításra (híg vizes közeg). Ahogy azt korábban említettem, az spICP-MS mérések nagymértékben mentesek a nanodiszperziókban jelen levő oldott szennyezők hatásától, korrekciójuk lehetséges. További előny, hogy az analízis ideje rövid, illetve, hogy a mintaelőkészítési folyamat csupán hígítási lépésekből áll (amennyiben a szuszpenzió stabilitása ezt lehetővé teszi).

#### **5.1.2.2. Nanokompozitok felületi fémkoncentrációja**

A fém/oxid nanokompozitok különleges tulajdonságokkal rendelkeznek. Számos alkalmazási terület, például az orvostudomány, a szenzorika és az energetika számára hasznosnak bizonyultak már, de szerkezeti anyagok és heterogén katalizátorok (pl. környezeti szennyezők átalakítására) is készíthetők belőlük. Morfológiájuk, szerkezetük és összetételük karakterizálása éppen ezért nagy fontosságú. Az egyik kulcsparaméter a felületi aktív fém és a hordozó részecskék tömegszázalékos aránya (m/m%), amely nagy hatással van az előállított nanokompozitok fontos tulajdonságaira [133-135]. A szakirodalomban az aktív felületi fémes komponens koncentrációjának meghatározására jellemzően alkalmazott módszerek az oldatos ICP-MS [7, 136, 137], a SEM-, TEM-EDX [49, 138], illetve az XPS [44]. Kutatásaim során tanulmányoztam az spICP-MS technika alkalmazhatóságát és teljesítőképességét Pt/SiO<sub>2</sub> nanokompozit részecskék felületi fémkoncentrációjának meghatározására is. A vizsgálataim tárgyát képező, partnereink által előállított nanokompozitban a 449 nm méretű hordozó szilika felülete ultra kicsi (1,6 nm) Pt nanorészecskékkel került dekorálásra. Az ezen részecskékről készült elektronmikroszkópos felvételeket és a méreteloszlás hisztogramokat a 18. ábra mutatja be. A két részecske átmérőjének aránya nagyobb, mint 200, a platina felületi koncentrációja („load”) pedig a tervezett katalitikus alkalmazás számára megfelelően alacsony (<1 m/m%). Ezek a körülmények együttesen jelentős kihívást támasztanak a hagyományos mérés technikákkal szemben.



18. ábra. A dekorációhoz felhasznált, ultra kis méretű (1,6 nm) Pt nanorészecskék reprezentatív TEM képe és méreteloszlás histogramja (A), a Stöber szilika hordozó gömbök SEM felvétele és méreteloszlás histogramja (B) és a dekorált nanokompozitot szemléltető egyik TEM felvétel (C)

Napjaink ICP-MS készülékei nem rendelkeznek olyan érzékenységgel, amellyel a vizsgált ultra kis méretű Pt nanorészecskék individuális detektálása lehetséges lenne az spICP-MS technikával. Ugyanakkor úgy gondoltam, hogy az a megközelítés, amelyet az előző alfejezetben már a kétfémes nanorészecskék kvantitatív összetételének meghatározásakor sikerrel alkalmaztam, potenciálisan itt is felhasználható, hiszen az egyes nagyméretű hordozó részecskékre horgonyzott számos pici Pt részecske kumulatív jele - elegendően nagy felületi fémkoncentráció esetén – együttesen detektálhatóvá válik. Méretkalibráció révén pedig az ekvivalens kumulatív részecske térfogat, majd abból a felületi koncentráció meghatározható (19. ábra).

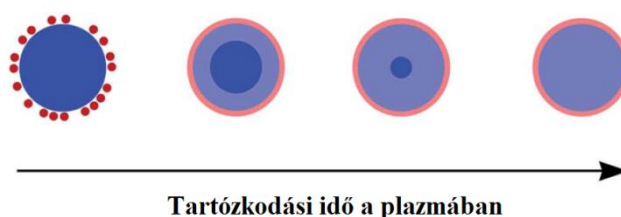


19. ábra. A dekorációhoz használt ultra kicsi Pt nanorészecskék által keltett spICP-MS jel detektálási elvét bemutató sematikus ábra

A nanokompozitokban hordozóként használt részecskék mérete általában meglehetősen nagy (akár  $\geq 1 \mu\text{m}$ ), ami közeli az spICP-MS dinamikus tartományának felső határához. Ha azonban a kompozit részecskék hordozója nem is teljesen ionizálódik, nagy bizonyossággal feltételezhető, hogy a kompozit külső felületén rögzített dekoráló nanorészecskék teljesen atomizálódnak és ionizálódnak, hiszen a lebomlás a plazmában a részecskék külső részétől kezdődik és a belsejük felé halad (20. ábra).

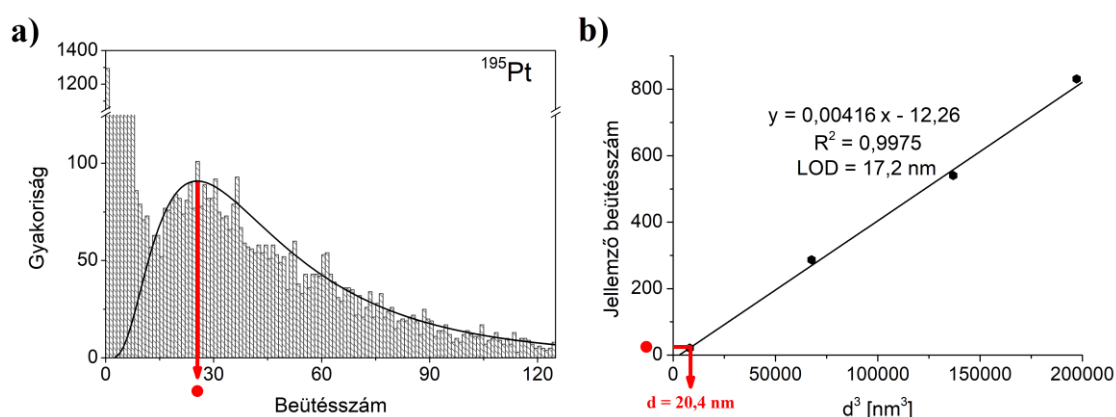


## PLAZMA (IONIZÁCIÓS) ZÓNA



20. ábra. A Pt/SiO<sub>2</sub> nanokompozit részecskék ICP plazmában történő lebomlásának és ionizációjának sematikus ábrája (sötétkék szín: szilárd SiO<sub>2</sub>, halvány kék szín: Si és O ionfelhő, piros szín: felületi szilárd Pt részecskék, halvány piros szín: Pt ionfelhő)

A nanokompozit szuszpenzió spICP-MS időfüggő jeleiből készített hisztogramot a 21. a) ábra mutatja be, amelyen jól látható, hogy a részecskék csúcsa egyértelműen elválik a háttértől és lognormális görbével jól illeszthető. A kompozit részecskék felületi Pt koncentrációjának meghatározásához nanorészecske standardok felhasználásával spICP-MS méretkalibrációt hajtottam végre. A háttér szórásának háromszorosával számított méretkimutatási határ platinára 17,2 nm-nek adódott. A kalibráció felhasználásával az individuális hordozó részecskékhez tartozó kumulatív Pt jelből egy ekvivalens Pt nanorészecske átmérő számolható, amely a részecskecsúcs módusza (jellemző beütésszáma) alapján 20,4 nm átmérőjű gömbnek felelt meg (21. b) ábra). Az ebben foglalt platina tömege megegyezik a hordozóra átlagosan kihorgonyzott platina tömegével. Ismerve a részecskék sűrűségét és a hordozó méretét, a Pt tömegszázalékos koncentrációja kiszámítható, amely a vizsgált nanokompozit esetén 0,0966 m/m% értéknek adódott.



21. ábra. A Pt/SiO<sub>2</sub> nanokompozit platina jelének spICP-MS intenzitás hisztogramja (a) és a standard Pt nanorészecskék méretkalibrációja (b)

Az spICP-MS módszerrel mért eredményt összehasonlítottam öt másik mérés technikával kapott koncentráció értékkel is; ezekből hármat mutat be a 6. táblázat (az

oldatos ICP-MS mérések eredményét később, az 5.3.2. alfejezetben tárgyalom). Minden karakterizáló módszer alkalmazása esetén három párhuzamos meghatározás történt, a standard szórás pedig ezekből számítódott. A TEM és az spICP-MS eredménye jó egyezést mutat, ezzel szemben a többi módszer által meghatározott koncentráció többszöröse az említett két technika eredményének. Az eredmények értelmezéséhez az alkalmazott mérés technikák jellemzőinek figyelembevétele szükséges; ezeket a jellemzőket a továbbiakban részletezem.

Módszer	Pt koncentráció (m/m%)	Precizitás
spICP-MS	0,0966	0,0025
TEM	0,0824	0,0261
Oldatos ICP-MS	0,2821	0,0030
SEM-EDX	0,4400	0,0152
XPS	0,7173	0,2867

6. táblázat. Az alkalmazott öt mérés technika által meghatározott felületi Pt koncentráció a Pt/SiO<sub>2</sub> nanokompozitban

Az analízist a TEM módszerrel geometriai úton lehet elvégezni, viszonylag hosszadalmas módon. Lényegében le kell számolni a hordozó látható felületén a felvételen lévő Pt részecskék számát, ezt normalizálni kell a teljes hordozó felületre, majd a Pt részecskék méretének ismeretében együttes térfogatuk, illetve tömegük meghatározható. Természetesen több nanokompozit részecskét is meg kell vizsgálni ezzel a módszerrel és az átlagérték szolgáltatja a végeredményt. A TEM módszer előnye, hogy kis mintamennyiséget igényel (akár <1 mg) és igen kicsi (akár szubnanométeres) felületi részecskék is detektálhatók. A meghatározott eredmény pontosságát ronthatja azonban, ha a dekoráló részecskék száma túl nagy a felületen (részecske klaszterek alakulhatnak ki), és ezáltal a pontos számuk nem meghatározhatóvá válik. Elemszelektivitás hiányában (ami TEM-EDX segítségével biztosítható, bár általában a térbeli felbontás csökkenése árán) a felületen lévő részecskék anyagi minőségét nem tudjuk ellenőrizni. Egy további feltétel az is, hogy a kihorgonyozott nanorészecskék jól leírható és nagymértékben uniform geometriával kell rendelkezzenek (pl. gömb, kocka), amely nagyon kis részecskék esetén nem minden esetben teljesül. A TEM analízis mintaelőkészítése, a rendszer vákuum alá helyezése, néhány tucat mikroszkópos kép elkészítése és kiértékelése jelentős mennyiségű

időt igényel (akár néhány óra). Igaz ugyanakkor, hogy a TEM segítségével további morfológiai információk is nyerhetők a részecskékről és ez a geometriai kiértékelési módszer univerzálisan alkalmazható bármilyen anyagi minőségű nanorészecskére, amennyiben azok tisztasága megfelelő. Összefoglalva a TEM analízis hosszadalmas, de megfelelő pontosságú eredményt képes szolgáltatni (a szükséges feltételezéseket és közelítéseket is figyelembe véve), ezért alkalmasnak tekinthető az spICP-MS referencia módszereként.

Általánosan az spICP-MS technika nagyon kevés mintát igényel (kb. 2 mL diszperziót, amelynek szükséges részecskeszám koncentrációja  $10^5 \text{ mL}^{-1}$  körüli). A mérés gyors, egyszerű, mintánként nagyjából 3-4 percet vesz igénybe. Ugyanakkor a minél pontosabb eredmények érdekében jól karakterizált vagy bizonylatolt méretkalibrációs standard szuszpenziókat igényel. Az oldott anyag és a nem a felületen rögzített individuális részecskék a kompozitra horgonyzott részecskéktől megkülönböztethető, ezért jó megbízhatósággal pontos Pt koncentráció határozható meg a technikával. Ezáltal a reaktánsokból visszamaradt nyomnyi szennyezés nem okoz hibát a meghatározásban. A méréstechnika precizitása kiváló (a vizsgált öt módszer közül a legjobb), köszönhetően annak, hogy több ezer részecske detektálásán alapszik. A felületi koncentráció meghatározásán túl további értékes információk is kinyerhetők a nanokompozitokról, úgy, mint a részecskeszám koncentráció, illetve a prekursor maradványok jelenléte.

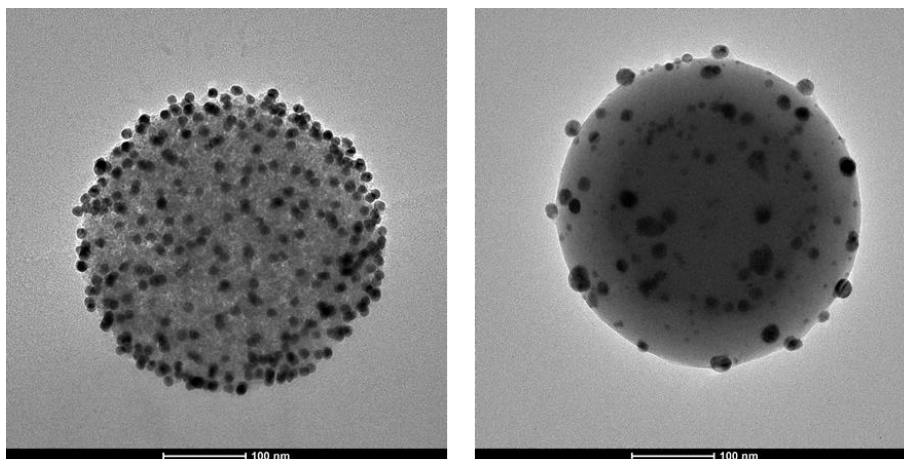
A SEM-EDX módszer tipikus információs mélysége néhány  $\mu\text{m}$ , amelyre a gyorsító feszültség, a munkatávolság, a detektálási szög, a vizsgált minta anyagi minősége stb. is hatással van [139]. A módszer érzékenysége közepesnek mondható, jelen alkalmazásban a módszer jellemző néhány ezer ppm kimutatási határának környékén történt az analízis (kb. 0,2-0,3 m/m%) [140]. Egy további hátrányos tényező a SEM-EDX módszer esetén, hogy a részecskéket tartalmazó minták felső és alsó felülete nem egységesen járul hozzá a detektált jelekhez, ezért csak igen alapos és körülményes kalibrációval biztosítható a mérések kvantitativitása, rutin körülmények között nem várhatók nagy pontosságú eredmények. Ezt bizonyítják a 6. táblázat eredményei is, ahol a SEM-EDX segítségével meghatározott Pt koncentráció körülbelül négyszer nagyobb, mint a referencia TEM alapján számított. A SEM-EDX segítségével elérhető legjobb térbeli felbontás  $1 \mu\text{m}$  körüli, ami alapján képes lehetővé tenni a vizsgált Pt/SiO<sub>2</sub> nanokompozit részecskék akár individuális detektálását (amennyiben azok egymástól jól elkülönülve helyezkednek el a szubsztráton), azonban ezzel az analitikai jel is csökken, a korábban említett kimutatási határok növekszenek. Nagyobb apertúrák használata esetén (a méréseinkhez használt

apertúra 100  $\mu\text{m}$  méretű volt) azonban szintén problémát okozhatnak a potenciális prekursor maradványok, amelyek elszennyezik a nanokompozit részecskék közötti szabad szubsztrát felszínét a mintaelőkészítés során. Ez a jelenség jelentős pozitív hibával terhelheti a SEM-EDX eredményt, ami foltszerűen vizsgálja a részecske halmazokat. A mintaelőkészítés, a minta vákuum alá helyezése és a kis koncentrációk esetén szükséges hosszabb expozíciós idő alkalmazása viszonylag hosszú analízis időt eredményez (kb. egy óra), amihez összetett adatkiértékelés társul. Összefoglalva elmondható, hogy nagy hordozó részecskéket és/vagy alacsony koncentrációjú aktív fémeket tartalmazó nanokompozitok analízisére a SEM-EDX módszer alkalmazhatósága korlátozott.

Az XPS egy klasszikusan felületanalitikai módszer, információs mélysége 10 nm körüli. A SEM-EDX-nél két-háromszor érzékenyebb, de térbeli felbontása alacsonyabb, néhány 10  $\mu\text{m}$  [140]. Ennél fogva, hasonlóan a nagy apertúrás SEM-EDX mérésekhez, az XPS analízis esetén is pozitív hibával terhelhetik a kvantitatív meghatározás eredményét a szubsztrátra kerülő prekursor maradványok. A kis információs mélység és a geometriai sajátosságok miatt az XPS nem képes a nanokompozit részecskéket egészében detektálni, amely a Pt tömegkoncentrációjának jelentős felülbecslését eredményezi. Ez adhat magyarázatot a közel kilencszeres eltérésre az XPS és a TEM által meghatározott Pt koncentrációban. Kedvezőtlen továbbá a mérések alacsony precizitása is (40% relatív szórás). Az analízisidő hasonló a TEM, illetve a SEM-EDX esetéhez (kb. 1 óra).

Összefoglalva, a Pt/SiO<sub>2</sub> összetett részecskék analízisére felhasznált módszerek pontosságának korlátait áttekintve megállapítható, hogy az spICP-MS jelentős potenciált rejt magában a nanokompozitok karakterizálásának megvalósítására. A mérések gyorsasága és kis mintaigénye mellett a zavaró hatások korlátozott érvényesülésének következtében pontos és precíz meghatározást tesz lehetővé, a referenciaként választott TEM által szolgáltatott eredménnyel összevetve. Egy markáns előnye, hogy az oldott formában jelen levő prekursor maradványok nem befolyásolják az analízist. Az eredmények arra is felhívják a figyelmet, hogy nanokompozitok aktív fém tartalmának meghatározása során különös figyelmet kell szentelni a mérés technika kiválasztásának és az analízis körülményeinek megválasztására egyaránt.

Az így kidolgozott spICP-MS módszert 11,9 (1,0) nm arany, illetve 13,3 (5,1) nm ezüst nanorészecskékkel dekorált 464 (54) nm SiO<sub>2</sub> hordozós kompozitok analízisére is alkalmaztam, amelyek reprezentatív TEM felvételeit az 22. *ábra* szemlélteti.



22. ábra. A vizsgált Au/SiO<sub>2</sub> (bal oldalon) és Ag/SiO<sub>2</sub> (jobb oldalon) nanokompozit részecskék reprezentatív TEM képei

Az Au/SiO<sub>2</sub> részecskék esetén a korábbi kísérletekben legpontosabbnak talált geometriai alapú TEM módszer szolgáltatta a referencia adatokat. Kiváló egyezést találtam a két technika által meghatározott felületi koncentráció között (7. táblázat), illetve az spICP-MS precizitása is kiemelkedőnek bizonyult. Az Ag/SiO<sub>2</sub> részecskék vizsgálata felhívja a figyelmet a TEM módszer korlátjaira: a dekoráló Ag nanorészecskék mérete és alakja jelentős különbségeket mutatott egymástól, ezáltal nem volt lehetőségem az egyszerű geometriai alapú módszer alkalmazására - az Ag felületi koncentráció mérése csak spICP-MS technikával történt. Ez eredményül 6,15 m/m% értéket adott.

Módszer	Au/SiO <sub>2</sub>		Ag/SiO <sub>2</sub>	
	Au koncentráció (m/m%)	Precizitás	Ag koncentráció (m/m%)	Precizitás
spICP-MS	11,77	0,09	6,15	0,05
TEM	11,70	2,92	-	-

7. táblázat. Felületi Au és Ag koncentráció szilika hordozós nanokompozitokban

### 5.1.3. A porozitás és sűrűség vizsgálata

A porozitás ( $\phi$ ) definíció szerint a pórusok térfogatának ( $V_p$ ) és az anyag teljes térfogatának ( $V_t$ ) a hányadosaként számítható:  $\phi = V_p / V_t$ . Tágabb értelemben szokás azonban más olyan anyagi tulajdonságokat is ideérteni, amelyek a porozitással szoros kapcsolatban állnak, úgy, mint a pórusmorfológia (pl. pórustérfogat, pórusméret) vagy a fajlagos felület [141-

144]. A porozitásnak alapvető befolyása van a részecske kémiai tulajdonságaira, egyrészt azért, mert összefüggésben van a részecskék átjárhatóságának mértékével, másrészt a fajlagos felület növelésével a felület aktivitása és az adszorpciós kapacitás is nő [145, 146], ezáltal fokozva a pórusos anyagok jelentőségét különböző ipari és környezettudományi alkalmazások szempontjából [143].

A fentiekből egyértelműen kitűnik annak fontossága, hogy a nanorészecskék porozitását gyorsan és pontosan meg lehessen határozni, különös tekintettel a mezopórusos részecskékre, amelyek pórusainak mérete a 2-50 nm tartományba esik. A porozitás jellemzésére a legelterjedtebb módszerek a Brunauer-Emmett-Teller (BET) gázadszorpciós technika, a SAXS, illetve a különböző elektronmikroszkópos technikák (SEM, TEM). Mindezen módszerek azonban bizonyos korlátokkal rendelkeznek a vizsgálható pórusméretet, a pontosságot, a szükséges mintamennyiséget, illetve a mintaelőkészítést illetően [147, 148]. Számos technika emellett csak a hozzáférhető (nyitott) pórustérfogat detektálására alkalmas, és figyelmen kívül hagyja a zárt pórusokat.

Ide vonatkozó kutatásaim alapötlete, hogy tömör/tömbi sűrűségű részecskesort használva az spICP-MS méretkalibrációhoz egy üreges vagy pórusos részecske vizsgálata során meghatározható, hogy az abban foglalt anyagmennyiség mekkora tömör részecskének felel meg. Ezt összehasonlítva a más alternatív módszerrel (pl. TEM, SEM, DLS, NTA) meghatározott átlagos részecskeátmérővel, a részecskék porozitása, illetve sűrűsége kiszámítható. Az spICP-MS technika felhasználása csábító a porozitás és a sűrűség vizsgálatára, ugyanis nagyon kis mennyiségű mintából (elméletben akár mikrogrammokból) megvalósítható a mérés és szinte bármilyen mérettartományú pórusszerkezet jelenlétének igazolására alkalmazható (szemben a folyadékokkal történő telítéssel elven működő általános mérési módszerekkel). További előny, hogy a részecskék vizsgálhatók diszperziós közegben, és ebből adódóan nincs szükség pórusokban adszorbeálódó anyagok kihajtására, szemben a porminták gázadszorpciós módszerekkel végrehajtott analízisével.

A koncepció kísérleti tesztelésénél a nehézséget olyan referencia részecskék beszerzése, illetve előállítása jelentette, amelyek porozitása ismert, vagyis pontosan meghatározott más technikával. Ezért előkísérleteim során standard mag-héj részecskék formális porozitását határoztam meg, a részecskék magját üregként tekintve. Erre az ICP-MS elemszelektivitása adott lehetőséget, a mérések szempontjából ugyanis indifferens, hogy a részecskék üregesek vagy pedig a mag anyagi minősége eltér a héj anyagától.

Felhasználva a standard mag-héj részecskék bizonylatát, a héj térfogata kiszámítható azáltal, ha a mag térfogatát kivonjuk a nanorészecskék teljes térfogatából:

$$V_{héj} = V_{teljes} - V_{mag} = \frac{\pi}{6} \cdot (d_{külső}^3 - d_{mag}^3)$$

A részecskék formális porozitása pedig meghatározható a bizonylatolt átmérőkből számolt térfogatok felhasználásával:

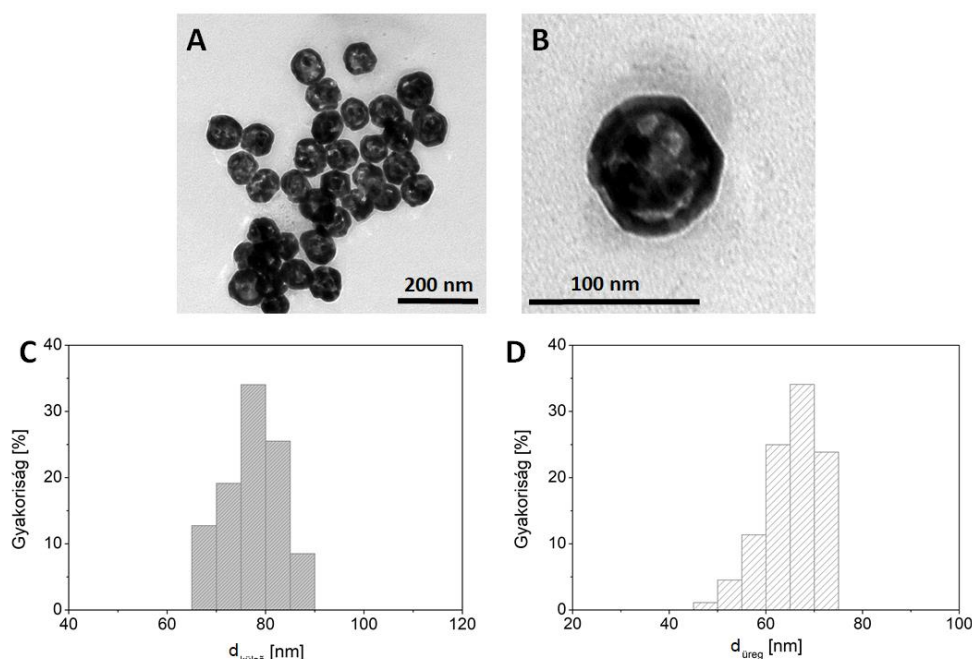
$$\phi = \frac{V_{héj}}{V_{teljes}}$$

Kísérleteim során kétféle méretű, ezüst héjú arany nanorészecskéket vizsgáltam spICP-MS technikával. Ahhoz, hogy meghatározzam a részecskék héjában foglalt ezüst mennyiségét, részecskeméret kalibrációt hajtottam végre standard nanorészecske szuszpenziókat felhasználva. A kalibrációs egyenesek egyenletéből a héj anyagának térfogata meghatározható, a  $\phi_{spICP-MS}$  pedig kiszámítható a  $V_{héj}$ , illetve a részecskék bizonylata alapján meghatározott  $V_{teljes}$  hányadosából. A 8. táblázat mutatja be a részecskék bizonylata alapján számolt elméleti és az spICP-MS által meghatározott formális porozitás értékeket. Ez alapján megállapítható, hogy a mért porozitás jó egyezést mutat a részecskék bizonylataiban található méretadatokból számított elméleti értékkel, emellett az eredmények relatív szórása is alacsony volt (<1%). Fontos megjegyezni, hogy az ICP-MS elemszelektivitását kihasználva akár az összetett részecskék különböző elemekből felépülő szerkezeti részeinek porozitása is külön-külön meghatározható lehet.

$d_{külső}$ [nm]	$\phi_{elméleti}$ [%]	spICP-MS	
		$\phi$ [%]	RSD [%]
61	11,9	14,6	0,4
79	26,9	24,7	0,8

8. táblázat. Au-Ag mag-héj szerkezetű nanorészecskék spICP-MS-sel mért és bizonylatolt geometriai adatokból számolt formális porozitásának összehasonlítása

A mérési módszer tesztelését partnereink által galvácserés módszerrel szintetizált [128] üreges arany nanorészecskéken is elvégeztem, A részecskék külső átmérője 77,9 nm, a belső üreg átmérője pedig 65,3 nm volt, rendre 5,9 és 5,9 nm standard szórással (23. ábra).



23. ábra. A galváncserés szintézissel előállított üreges Au nanorészecskék reprezentatív, különböző nagyítású TEM képei (A és B), valamint a részecskeátmérő és a belső üregátmérő méreteloszlás hisztogramjai (C és D)

A méretkalibráció elvégzését követően megmértem a részecskék aranytartalmát, amely a héjtól származik. Mivel az ICP-MS önmagában nem képes a külső átmérő (csupán a mérendő elemet tartalmazó héjban foglalt anyagmennyiség) meghatározására, a  $\phi_{spICP-MS}$  kiszámítása a TEM által meghatározott külső átmérő segédadat segítségével történt. A TEM képek kielemezése révén meghatározható a részecskék külső és üregének átmérője is, aminek felhasználásával egy referencia porozitásérték ( $\phi_{TEM}$ ) számolható. Az így meghatározott eredményeket a 9. táblázat mutatja be. Az spICP-MS pontossága és precizitása az üreges részecskék esetén is jónak mondható, mindazonáltal a TEM képek alapján meghatározott értékhez képest kb. 8%-kal magasabb végeredmény adódott a porozításra. Az eltérés egy lehetséges és logikus magyarázata, hogy az elektronmikroszkópos felvételek alapján történő geometriai számolás egy teljesen kompakt (nem pórusos) Au héjat feltételez. Ismeretes ugyanakkor, hogy a galváncserés szintézis során a héj tömörsége kissé „fellazul”, hiszen a szintézis során megtörténik a mag anyagának (itt: ezüst) oxidációja, az ionok pedig az épülő héjon keresztül jutnak ki a részecskék belsejéből [128]. Azáltal, hogy a  $\phi_{TEM}$  nem veszi figyelembe a héjban található kicsiny pórusokat, alulbecsli a részecskék porozitását, amely azonban nem minden esetben elhanyagolható. Egyes tanulmányok szerint a galváncserével előállított üreges nanorészecskék héjának porozitása elérheti akár a 30%-ot is [148]. Az spICP-MS jel



viszont a részecskék héjában található Au atomok számával arányos, ezért pontosabb porozitás értéket szolgáltat.

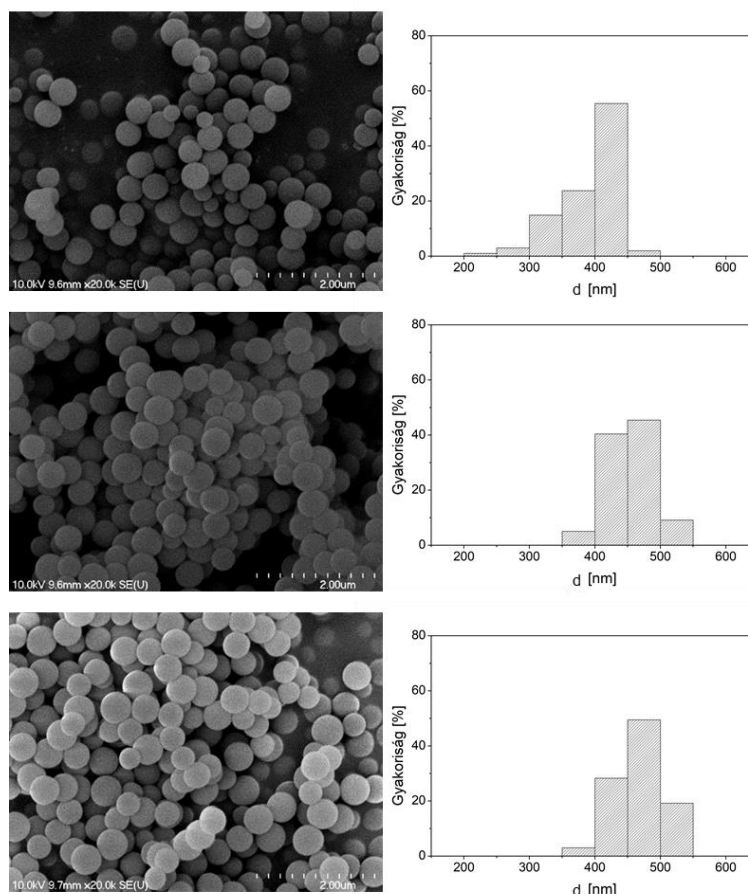
Részecske	$d_{k\ddot{u}ls\ddot{o}}$ [nm]	Referencia módszer			spICP-MS	
		Referencia	$\phi$ [%]	RSD [%]	$\phi$ [%]	RSD [%]
Üreges Au	77,9	TEM	58,9	3,0	66,7	1,5
SiO <sub>2</sub>	373	SAXS	53,2	0,4	54,5	3,8
SiO <sub>2</sub>	447	SAXS	46,6	0,5	47,5	2,9
SiO <sub>2</sub>	464	SAXS	51,8	0,4	53,0	2,5

9. táblázat. Az spICP-MS és a referencia mérés technikák által üreges és pórusos nanorészecskékre meghatározott porozitás eredmények összehasonlítása

Eredményeim arra is felhívják a figyelmet, hogy az spICP-MS mérések nem tekinthetők redundánsnak a TEM módszer elérhetősége mellett sem. Ezt tovább erősíti, hogy az spICP-MS számára a porozitás méréshez szükséges külső részecskeméret akár más, egyszerűbb és olcsóbb mérési módszerekkel is meghatározható (pl. DLS, NTA), amelyek azonban nem szolgáltatnak információt a pórusok (az üreg) méretéről.

A mezopórusos részecskéket kiterjedt pórusrendszerük különösen alkalmassá teszi gyógyszer-hatóanyagok, illetve katalitikusan aktív anyagok hordozására. Vizsgálataimhoz mezopórusos szilika nanorészecskéket Stöber-módszerrel [129] szintetizáltak partnereink, három különböző méretben; ezek tulajdonságait szemlélteti a 24. ábra.

Az spICP-MS porozitás vizsgálat kivitelezése hasonlóan történt, mint a korábban bemutatott részecskék esetén: kommerciális tömör SiO<sub>2</sub> standard részecske szuszpenziókkal spICP-MS méretkalibrációt végeztem, a külső részecskeátmérő értékek pedig SEM mérésekből származtak. A referencia porozitásértékeket egy SAXS alapú módszer szolgáltatta. Ennek részeként gravimetriás úton történt a vizsgált porminták sűrűségének meghatározása, ami a részecskék közti tér korrekcióba vételét is lehetővé tette [149]. Az így meghatározott referencia porozitás értékek pontosságának igazolása érdekében összehasonlítottam a SAXS és BET gázadszorpcióval meghatározott fajlagos felületeket is (10. táblázat), amelyek jó egyezést mutattak (<3% eltérés).



24. ábra. Az spICP-MS porozításvizsgálathoz előállított mezopórusos Stöber szilika részecskék reprezentatív SEM képei és méreteloszlás hisztogramjai

Átlagos részecskeátmérő [nm]	Fajlagos felület [ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ]		Átlagos pórusátmérő [nm]
	BET	SAXS	
373 (70)	330 (7)	330 (1)	2,47 (0,15)
447 (47)	331 (10)	322 (1)	2,37 (0,07)
464 (54)	320 (3)	318 (1)	2,34 (0,04)

10. táblázat. A mezopórusos Stöber szilika részecskék fajlagos felület és átlagos pórusátmérő adatai. Zárójelben a mért értékek szórása láthatók.

Ahogy azt a 9. táblázat szemlélteti, a mért porozitás értékek 45 és 55% között változtak, és jó egyezés figyelhető meg az spICP-MS és a SAXS módszer által meghatározott értékek között is (<2% eltérés). Precizitás tekintetében a SAXS jobban teljesít, azonban fontos kiemelni, hogy ehhez lényegesen nagyobb mennyiségű mintára van szükség (néhány tíz mg, szemben az spICP-MS által igényelt szubmikrogram

menyiséggel), továbbá az spICP-MS eredmény itt megadott precizitás adata kumuláltan tartalmazza a SEM részecske átmérő meghatározásból származó szórás is. Megjegyzendő továbbá, hogy a SAXS módszer por állagú mintákat igényel, illetve a számításokhoz szükséges ismerni a nanorészecskék anyagának tömbi sűrűségét, ami újonnan előállított összetett nanorészecskék esetén nem mindig áll rendelkezésre.

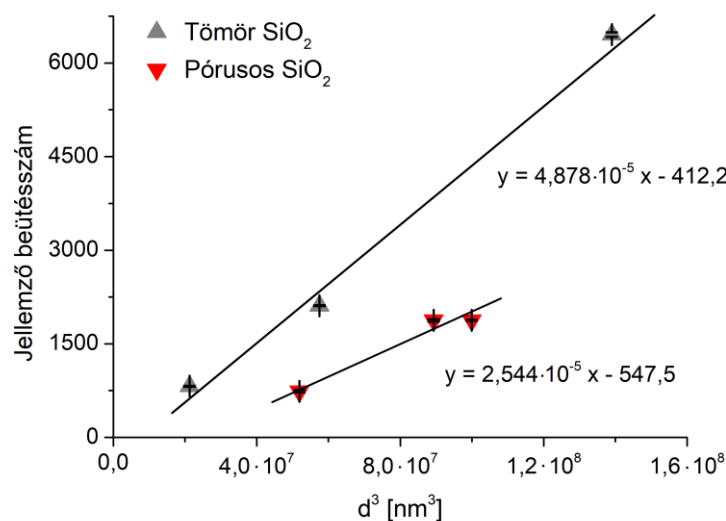
Az spICP-MS alsó méretkimutatási határok felhasználásával (amelyek kb. 10-40 nm értékűek egykomponensű fém nanorészecskékre [95, 150]) becslések adhatók arra vonatkozóan, hogy milyen méret, porozitás és pórusméret tartományban alkalmazható a fent bemutatott eljárás.

A detektálhatóság alsó határa természetesen jelentősen függ a vizsgált elem mért izotópjának természetes előfordulási gyakoriságától is. Hasonlóan az ötvözet, oxid vagy kompozit részecskék esetéhez, a méretkimutatási határok jelentősen növekednek akkor is, ha a részecskék pórusosak, hiszen a mérendő analit ilyenkor a részecske teljes tömegének (térfogatának) csak egy részét teszi ki. Amennyiben a  $LOD_{méret}$  ismert tömör részecskékre, az átszámolható azonos anyagi minőségű pórusos részecskékre is:

$$LOD_{méret,pórusos} = \frac{LOD_{méret,tömör}}{(1 - \phi)^{1/3}}$$

Az általam használt ICP-MS készülékkel a tömör szilika részecskékre a  $LOD_{méret}$  232 nm-nek adódott, azonban 50%-os átlagos porozitású  $SiO_2$  részecskékre ez az érték már 292 nm. Hasonló számítás végezhető el az üreges Au nanorészecskékre is, amely szerint az  $LOD_{méret}$  értéke 22,8 nm-re nő a tömör részecskékre vonatkozó 18,1 nm értékről.

Ezeket a megfontolásokat kísérleti adataim is megerősítik. Összehasonlítva a tömör és a mezopórusos  $SiO_2$  nanorészecskékre illeszthető spICP-MS méretkalibrációs egyeneseket (25. ábra), közel 2:1 arány áll fenn a két egyenes meredeksége (érzékenység) között a tömör részecskék javára. Az ettől való enyhe eltérés (1,92:1) abból adódik, hogy a Stöber szilika részecskék porozitása nem volt egységesen 50%, hanem 46,6% és 53,2% között változott.



25. ábra. Tömör és pórusos SiO<sub>2</sub> részecskék spICP-MS kalibrációs egyenesei

Az spICP-MS-sel mérhető részecskék méretét felülről az korlátozza, hogy le tud-e teljesen bomlani és ionizálódni a részecske anyaga a plazmában való áthaladás során. Az alacsony sűrűségű, forráspontú és kis moláris tömegű komponensekből felépülő részecskék gyorsabban párolognak el, ezért a dinamikus tartomány felső határa magasabb ezen anyagok esetén [151], de a felső mérethatár függ még az ICP-MS detektorelektronika dinamikus képességeitől is. A fentiekből adódóan feltételezhető, hogy pórusos részecskék mérése esetén magasabb felső kimutatási határ érhető el, mint azonos anyagi minőségű tömör részecskék vizsgálatakor, a növekedés pedig valószínűleg arányos a  $LOD_{méret}$  növekedésével. A szakirodalom szerint a felső mérési határ kb. 1 és 1,5  $\mu\text{m}$  közé esik tömör szilika [67], illetve 200 és 250 nm körülire tömör Au részecskékre nézve [151, 152]. Mindezeket figyelembe véve bizonyossággal kijelenthető, hogy az spICP-MS porozitásmeghatározás szubmikronos részecskékre biztosan, de egyes anyagok esetén akár 1-2  $\mu\text{m}$  felső részecskeméretig is megvalósítható.

A fenti  $LOD_{méret}$  számítások arra is felhasználhatók, hogy megadjuk, az adott méretű nanorészecskék esetén mi az a maximális porozitás, ami mellett még a részecskék detektálhatók. A vizsgálható százalékos porozitást illetőleg a technika alsó kimutatási határát alapvetően a mérések precizitása határozza meg (1-2 abszolút %), míg a felső határ az individuális részecskékben foglalt analit tömegétől függ. A tömegre vetített kimutatási határ egyszerűen kiszámítható a tömör részecskékre meghatározott  $LOD_{méret}$  és a tömbi sűrűség szorzataként. A szilika esetén ez 12,99 fg, ami lehetővé teszi például egy 400 nm-es gömb alakú részecske esetén a porozitás meghatározását egészen 80,5%-ig. Mivel a

tömegre vonatkozó kimutatási határ Au esetén 44,92 ag, ezért 80 nm méretű arany nanorészecskék százalékos porozitás meghatározásának az elméleti felső határa 98,8%.

A porozitás vizsgálatára alkalmas módszerek egy fontos jellemzője az a pórusméret-tartomány, amelyben a mérés technika alkalmazható. Az spICP-MS technika működési elvéből adódóan nem képes pórusméret-eloszlás információt szolgáltatni nem tökéletesen monodiszperz szuszpenziók esetén, ugyanis a detektált individuális részecskék válaszjele nem csak azok porozitásától, hanem méretétől (vagy másképp megfogalmazva tömegétől) is függ, a kettő pedig az időfüggő jelek intenzitásában nem kettéválasztható. Ugyanakkor az alapján, hogy a technika pontosságát a Stöber szilika részecskék porozitásának meghatározásában az alkalmazott SAXS referenciamódszer megerősítette, illetve felhasználva a részecskék BET gázadszorpciós adatait (a Barrett-Joyner-Halenda kiértékelést elvégezve [153]), egy becslés adható, hogy körülbelül milyen pórusméret tartományban alkalmas az spICP-MS technika részecskék porozitásának vizsgálatára. Az itt tanulmányozott szilika részecskék esetén az átlagos pórusméret 2,4 nm körülinek adódott (10. táblázat), ami alapján élhetünk azzal a feltételezéssel, hogy az egyrészecskés ICP-MS alkalmas a mezopórusos tartomány aljától (2 nm) egészen a tetejéig (50 nm) a porozitás meghatározására (amely természetesen függ a teljes pórustérfogattól is). Az spICP-MS egy fontos további előnye, hogy a mért porozitás érték tartalmazza nem csak a nyílt (egymással összekötött, átjárható), hanem a zárt pórusokat is.

Végül megemlítem, hogy a kifejlesztett módszer alkalmas nanorészecskék sűrűségének meghatározására is, hiszen ez a porozitás térfogati definíciója szerint azzal összefüggő mennyiség. Általában elmondható, hogy az anyagok sűrűsége a legegyszerűbben az Arkhimédész-módszerrel mérhető meg. A mezo- és mikropórusos nanorészecskék esetén azonban ennek alkalmazása nehézségekbe ütközik, mivel 1.) előzetesen a pórusok teljes kiürítése szükséges, 2.) az alkalmazott nedvesítő folyadék nem mindig képes bejutni a pórusokba, azok kis mérete folytán, 3.) a részecskék közti (intersticiális) tér korrekciója is szükséges. Ezzel szemben az spICP-MS könnyen képes pontos sűrűség értékeket is szolgáltatni közvetlenül diszperziós közegből, anélkül, hogy a mintát szükséges lenne kiszárítani, ahogy azt Tadjiki és munkatársai is megmutatták [154]. A porozitás meghatározására általam kidolgozott spICP-MS eljárás eredményeit felhasználva egy egykomponensű részecske saját sűrűsége könnyen kiszámítható, amennyiben a komponens tömbi sűrűsége ( $\rho_{\text{tömbi}}$ ) ismert:

$$\rho_{\text{részecske}} = (1 - \phi) \cdot \rho_{\text{tömbi}}$$

Példaként elvégeztem az általam vizsgált üreges Au és a mezopórusos SiO<sub>2</sub> részecskék sűrűségszámítását, amihez a tömbi sűrűséget 19,30 illetve 2,65 g/cm<sup>3</sup> értéknek vettem [155]. A 11. táblázatban bemutatott, spICP-MS mérésekből származó eredmények jó egyezést mutatnak a referencia módszerekkel (TEM és SAXS) meghatározott sűrűség értékekkel. Megjegyzendő, hogy a korábban említett okokból kifolyólag az üreges Au nanorészecskék spICP-MS-sel meghatározott sűrűsége pontosabbnak vélhető, mint a TEM módszer eredménye.

Minta	$d_{\text{külső}}$ [nm]	Referencia		spICP-MS
		Módszer	$\rho$ [g·cm <sup>-3</sup> ]	$\rho$ [g·cm <sup>-3</sup> ]
Üreges Au	77,9	TEM	7,93	6,43
SiO <sub>2</sub>	373	SAXS	1,24	1,21
SiO <sub>2</sub>	447	SAXS	1,28	1,39
SiO <sub>2</sub>	464	SAXS	1,42	1,25

11. táblázat. Üreges és pórusos részecskékre meghatározott, a porozitás alapján számolt sűrűség értékek

## 5.2. Az spICP-MS kísérleti körülmények optimalálása összetett nanorészecskék méréséhez

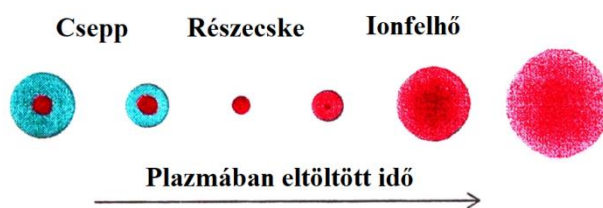
Az spICP-MS újdonságának köszönhetően viszonylag kevés tanulmány foglalkozott eddig annak felderítésével, hogy az ICP-MS kísérleti paraméterek milyen hatással vannak a nanorészecskék mérésére, azok mennyiben különböznek az oldatok analízisének használt beállításoktól. A leggyakrabban az integrációs idő [67, 72, 87] és a szuszpenziók részecskeszám koncentrációjának [71, 156] összefüggéseit vizsgálták, illetve néhány friss kutatás középpontjában az ütközési-, illetve reakciócella használatának tanulmányozása áll [68, 152, 157].

Kutatócsoportunkban korábban a plazmateljesítmény, a mintázási mélység és a vivőgáz áramlási sebességének hatását vizsgáltuk egykomponensű, tömör nanorészecskék jeleire vonatkozóan, illetve a kinetikus energia diszkriminációt megvalósító, hélium gázzal működő ütközési cella alkalmazhatóságát spektrális zavarások csökkentése érdekében [68, 150]. Ezen korábbi eredményeinket itt kiterjesztem összetett nanorészecskék analízisének esetére is. A műszerparaméterek hatásának tanulmányozásával és

megértésével az analitikai teljesítőképesség fokozásán keresztül a kimutatási határok csökkentése volt az elsődleges célom, ami az értekezésemben bemutatott, összetett részecskék spICP-MS vizsgálatának teljesítőképességére is kihatott (pl. az optimálással csökkenthető legkisebb mérhető felületi koncentráció, illetve növelhető a legnagyobb meghatározható porozitás értéke stb.). Emellett számos további hasznos információ is gyűjthető a jelképzés vizsgálata során. Így például spektrális zavaró hatások csökkenthetők vagy a vizsgált elemek részecskebeli kémiai formája és az optimális kísérleti paraméterek közötti összefüggések tárhatók fel.

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

Az oldatos ICP-MS mérések optimalizálása területén régóta ismert a plazma teljesítmény és a mintázási mélység összefüggése. Az egyik első, ezt az összefüggést feltáró kutatás a zóna modell elmélet volt, amely szerint minden analitra tömegszáma függvényében létezik egy olyan optimális zóna a plazma központi csatornájában, amelynél a mintából keletkező ionok koncentrációjának maximuma mérhető [158], így a legnagyobb a jelintenzitása. Nanorészecskéket tartalmazó szuszpenzió beporlasztásakor az aeroszol cseppekből a plazmában először elpárolog az oldószer, majd a részecskék atomizációjára és ionizációjára kerül sor, végül megkezdődik az ionok diffúziója. Ezt a folyamatot szemlélteti a 26. ábra. Amennyiben a mintázást a csepp átalakulásának kezdeti szakaszában végezzük a plazma központi csatornájának elején (amikor a részecskék ionizációja még csak kis mértékben ment végbe), kis jelintenzitást fogunk mérni. Abban az esetben, ha a csepp átalakulásának végső szakaszában mintázunk, már a lehető legnagyobb mértékben lezajlott a részecskék ionizációja, azonban a fellépő jelentős diffúzió következtében csúcskiszélesedést és jelintenzitás csökkenést tapasztalunk [67]. Utóbbi jelenség oka az, hogy az analizátor felé haladó szétterülő ionfelhő egy részét elveszítjük az iontranszport veszteségek miatt. Az az optimális, ha a mintavételezést a plazma központi csatornájának azon részén végezzük, ahol az oldószer elpárolgása megtörtént és lejátszódott a részecskék ionizációja, de jelentős diffúzió még nem kezdődött meg. Ennek helye főként a vizsgált részecskék méretétől, illetve anyagi minőségétől függ, utóbbit illetően a legfontosabb jellemzők a vizsgált részecskék forráspontja, sűrűsége és atom-, illetve molekulatömege [151].

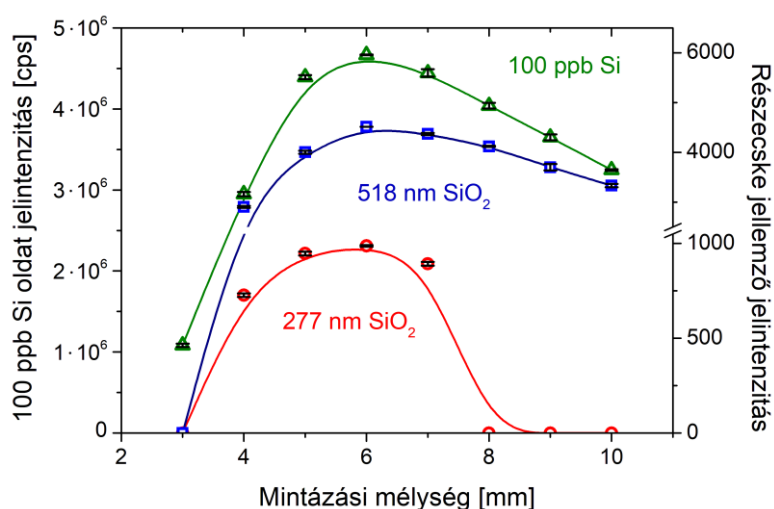


26. ábra. Egy nanorészecskét tartalmazó csepp plazmabeli lebomlásának sematikus folyamata [67]

Adott porlasztógáz áramlási sebesség mellett a mintázási mélység (a rádiófrekvenciás tekercs mintázó kónusz felőli széle és a mintázó kónusz távolsága; sampling depth, SD) és a plazmateljesítmény optimalizálásával lehetséges a leghatékonyabban a mért jelintenzitást maximálni. Kutatócsoportunkban ezen paraméterek optimalizását több anyagi minőségű nanorészecskére elvégeztük (pl. Au, Ag, Pt), amelyet a pórusos részecskék vizsgálata folytán kiegészítettem SiO<sub>2</sub> részecskékre is. Mivel azt tapasztaltam, hogy maximális plazmateljesítmény beállítása ellenére sem valósítható meg a kereskedelmi forgalomból beszerzett, 300 nm átmérőjű részecskék detektálása a kompromisszumos 10 mm mintázási mélység esetén, ezért előbb ezen paraméter változtatásának hatását tanulmányoztam. A 27. ábrán szemléltetett eredményeim alapján megállapítható, hogy a maximális jelintenzitás mind a 277, mind az 518 nm méretű SiO<sub>2</sub> részecskékre, illetve a 100 ppb koncentrációjú Si standard oldatra is 6 mm mintázási mélység esetén adódott. A részecskékre és az oldatra vonatkozó optimális érték könnyen értelmezhető, hiszen a Si standard oldat lényegében kovasavat tartalmaz (általában nyomnyi HF-dal stabilizálva), ami a plazmában a melegítés hatására vizet veszít és így a cseppekből SiO<sub>2</sub> részecskék keletkeznek, amelyek koncentrációjuktól eltekintve hasonlóan viselkednek, mint a szuszpenzió formájában beporlasztott részecskék. Az viszont meglepőbb, hogy az optimális érték SiO<sub>2</sub>-ra hasonlóan adódott, mint amit az Au, Ag és Pt nanorészecskékre mértünk korábban (4-6 mm) [74, 150], azt is figyelembe véve, hogy 1.) a Si-O kötési energiája (kb. 452 kJ/mól) több, mint kétszerese az Ag-Ag, Pt-Pt és Au-Au kötésekének (165-218 kJ/mól), 2.) az itt vizsgált SiO<sub>2</sub> részecskék mérete sokkal nagyobb, mint a korábbiaké (40-60 nm). Az optimális SD érték hasonlósága valószínűleg összetett folyamatok eredménye. A kísérleti és modellezési ICP-MS irodalomból ismert, hogy a nagyobb cseppek (nagyobb részecskék) lebomlása és ionizálódása hosszabb áthaladási időt igényel a plazmában, ami mélyebb (a kónuszhoz közelebbi) pozícióban fejeződik be [159]. Ezáltal viszont kisebb mértékű lesz a kis tömegű elemekre (pl. <sup>28</sup>Si) sokkal jelentősebb

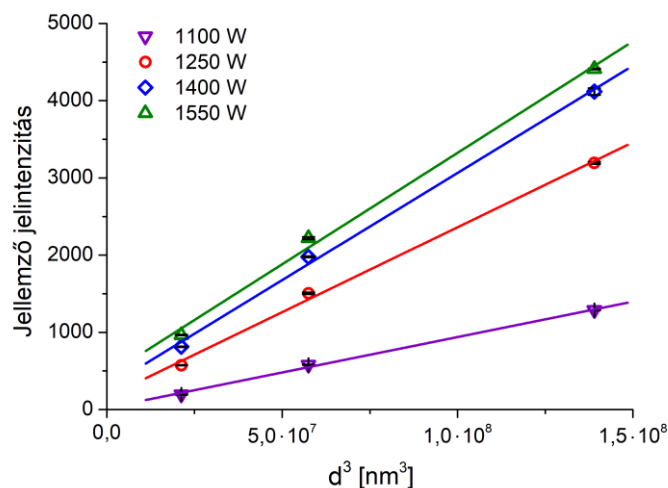


diffúzió, ami az ilyen elemek kisebb méretű, a plazmában hamarabb ionizálódó részecskéire elhúzódó jeltranzienzeket, szélesebb SD optimum tartományokat és jelvesztést okoz [91, 160]. Ez figyelhető meg a 277 és 518 nm-es SiO<sub>2</sub> SD görbék optimum feletti szakaszán is; a kisebb részecske jele túl nagy mintázási mélységnél a diffúzió miatt már elveszik, a nagyobb részecskéjé viszont a távolság függvényében elnyúlt. Ezek az effektusok összességében a nehezebb <sup>107</sup>Ag, <sup>195</sup>Pt, <sup>197</sup>Au analitok kisebb méretű (<100 nm) nanorészecskéihez hasonlóvá teszik a többszáz nm-es SiO<sub>2</sub> részecskék optimális mintázási mélységét.



27. ábra. A mintázási mélység hatása szilícium tartalmú standard oldat és SiO<sub>2</sub> részecskék ICP-MS, illetve spICP-MS jeleire, 1550 W plazma teljesítmény mellett.

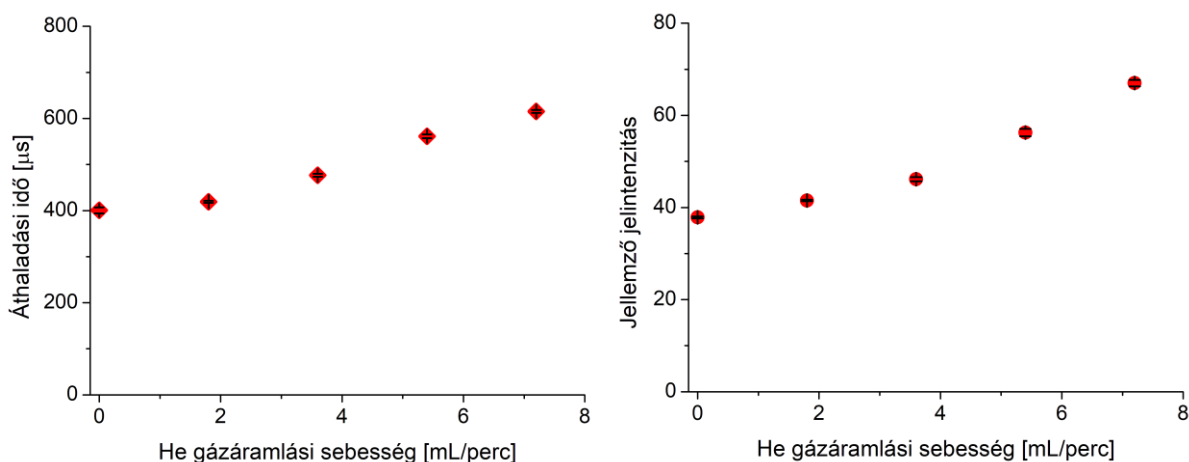
A plazmateljesítmény hatását tanulmányozva azt tapasztaltam, hogy az 1100-1550 W tartományban a vizsgált, különböző méretű SiO<sub>2</sub> részecskék jellemző jelintenzitása monoton nő (28. ábra). Az a tény, hogy a kalibrációs görbék linearitása már az alacsonyabb plazmateljesítmény értékek esetén is jó, a mintázási mélységnél elmondottakkal együtt szintén azt jelzi, hogy még az 500 nm körüli méretű részecskék is képesek teljesen lebomlani a plazmában. A mérés érzékenységének növekedése azzal magyarázható, hogy a plazmateljesítmény növelésével nőtt az adott részecskékből keletkező ionok száma.



28. ábra. A plazmateljesítmény hatása 277, 386 és 518 nm átmérőjű standard SiO<sub>2</sub> részecskék spICP-MS jeleire, 6 mm mintázási mélység esetén

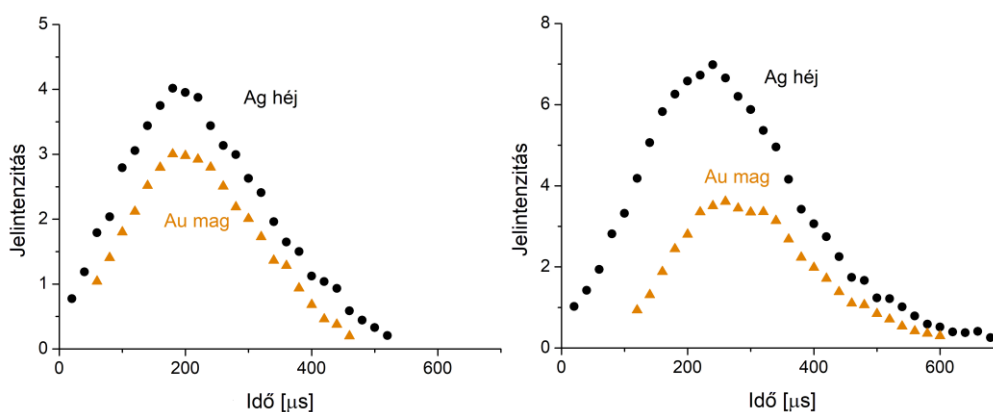
### 5.2.2. Az ütközési cellagáz áramlási sebességének hatása

Korábbi eredményeink megmutatták, hogy normál időfelbontású mérések esetén az ütközési cella használata, aminek szükségességét spektrális zavaró hatások indokolhatnak, nem rontja nagymértékben a jel statisztikáját, illetve a méretkimutatási határokat [68]. Munkám során nagy időfelbontású spICP-MS készülékkel vizsgáltam az ütközési cellagáz áramlási sebességének hatását Au, Ag és Pt nanorészecskék jelképzésére. Kísérleti tapasztalataimat a 29. ábra szemlélteti az arany részecskék példáján keresztül.



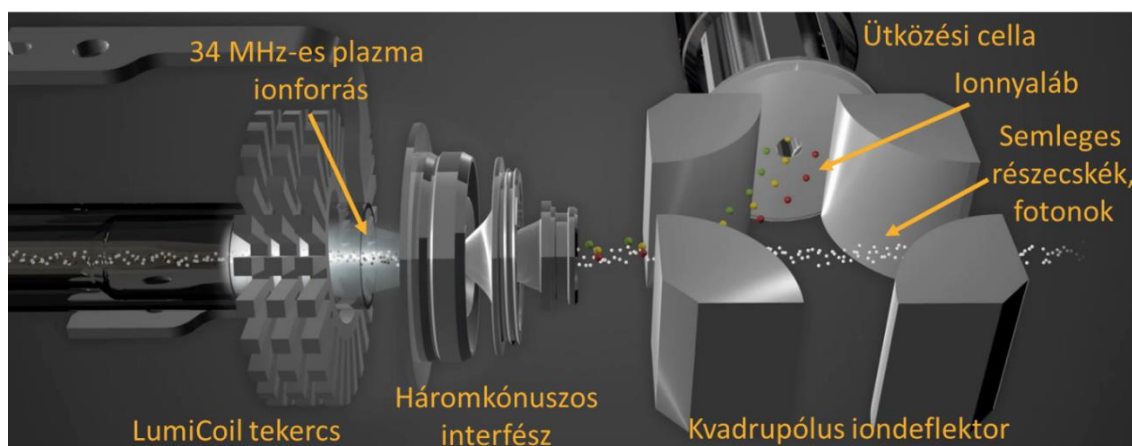
29. ábra. Az ütközési cella He gázáramlási sebességének hatása 47,8 nm méretű Au nanorészecskék ionfelhőinek áthaladási idejére és a jellemző jelintenzitásra

Egy fontos megfigyelés, hogy az ütközési cella gázáramlási sebességének növelésével a vizsgált nanorészecskék ionfelhőinek plazmabeli áthaladási ideje monoton növekszik. Ennek legvalószínűbb magyarázata az, hogy a He atomok és a plazmában keletkezett ionok ütközése gyakoribbá válik, ami miatt az ionfelhő a cella tengelyének irányában megnyúlik, áthaladása lassabbá válik az ütközések gyakoriságának növekedésével. Mivel ez a növekmény csak pár száz  $\mu\text{s}$ , ezért praktikusán nem befolyásolja jelentősen a normál időfelbontású méréseket, ahol néhány ms integrációs időt alkalmazunk, ellenben nagy időfelbontás esetén ennek két fontos következménye is lehet. Az egyik, inkább negatív következmény, hogy a megnyúlás miatt a méretkimutatási határ közelébe eső részecskék esetén az egyes időablakokban esetleg a detektálhatóság alá eshet a jel. Abból a szempontból viszont a megnyúlás előnyös lehet, hogy megfelelő méretű többkomponensű részecskék összetételének kvalitatív analízisekor lehetőségünk adódhat több váltást detektálni ugyanazon részecske ionfelhőjében, ami által több izotóp jelenléte is bizonyítható. Ez utóbbi hatást megvizsgáltam összetett nanorészecskék nagy időfelbontású jelprofiljai esetében is; 80 nm méretű Au-Ag mag-héj szerkezetű részecskék átlagos jelprofiljának a változását a 30. ábra szemlélteti két különböző He gázáramlási sebesség esetén. A detektált izotópok jelét külön-külön, 20  $\mu\text{s}$  integrációs idővel rögzítettem, majd illesztettem össze egymás mellé, a mag profilját a héj profiljának közepére igazítva. Jól látható, hogy mindkét detektált elem ionfelhőjének áthaladási ideje megnövekedett, a magé 440-ről 500  $\mu\text{s}$ -ra, a héjé pedig 520-ról 680  $\mu\text{s}$ -ra, ami a korábban bemutatott detektálási paraméterekkel (100  $\mu\text{s}$  integrációs idő és holtidő) átlagosan további egy mérési pontot jelentene részecskénként. Egy további megfigyelés, hogy a jelprofilok alakja csak kis mértékben változott meg.



30. ábra. 79 nm-es Au-Ag mag-héj szerkezetű nanorészecskék 0 és 3,6 mL/perc He gázáramlási sebesség mellett rögzített nagy időfelbontású spICP-MS átlagolt jelprofilja

Egy kissé nehezebben értelmezhető a 29. ábráról leolvasható másik tendencia: a nanorészecskékhez tartozó jellemző jelintenzitás is monoton növekedett az ütközési cellagáz áramlási sebességének emelésével, amely az Au-Ag mag-héj szerkezetű részecskék jelprofiljain is tetten érhető. Ennek egy lehetséges magyarázata a szakirodalomban újabban felfedezett jelenséggel, az ütközési gáznak a nanorészecskék ionfelhőjére gyakorolt fókuszáló hatásával kapcsolatos [152]. Ezen tanulmányban Rush és munkatársai azt állapították meg, hogy van egy olyan optimális áramlási sebesség, amelynél a nanorészecskék jelintenzitása maximális. Tovább növelve a gázáramlási sebességet az intenzitás csökken, amely az energia diszkriminációnak a következménye, a megnövekedett ütközések következtében annyira lelassulnak bizonyos ionok, hogy azok kinetikus energiája már nem elegendő az ütközési cella kimenetén található potenciálgáton való átjutáshoz. Ez az optimális gázáramlási sebesség feltételezhetően egyrészt az alkalmazott kísérleti paraméterektől (pl. a porlasztógáz áramlási sebessége, az ütközési cellára kapcsolt gyorsítófeszültség, a diszkriminációs potenciálgát feszültsége), illetve a műszer konstrukciójától is függ. Az ezen kísérleteim során alkalmazott Perkin-Elmer NexION 350 ICP-MS készülék esetén a fotonokat és a semleges részecskéket, amelyek csak a detektorzajt növelnék, speciális módon távolítják el: a kónuszokat tartalmazó interfész után az ionnyalábot ortogonálisan eltérítik egy kvadrupólus iondeflektor („kitérítő lencse”) segítségével (31. ábra). Ennek következtében elképzelhető, hogy a nanorészecskék nagyobb ionfelhői egyrészt jelentős térbeli szétterülést szenvednek, nem tudnak tökéletesen az ütközési cella, illetve a tömeganalizátor tengelyének központi vonalába beállni, ami a nyaláb kisebb-nagyobb részének elvesztéséhez vezet. Erre utal az a megfigyelésem is, hogy az ezzel a készülékkel elérhető méretkimutatási határok kissé magasabbak, mint a tanszéki Agilent 7700X készülékkel elérhetők (pl. tömör Au nanorészecskékre a határ 16 nm, szemben az Agilent készülékkel elérhető 13 nm-rel). Az ütközési gáz valószínűleg az általam vizsgált sebességtartományban felülkompenzálja az ütközések következtében csökkent kinetikus energiájú ionok elvesztéséből származó jelintenzitás csökkenést.



31. ábra. A nagy időfelbontású mérések során alkalmazott Perkin Elmer NexION 350 ICP-MS készülék ionoptika konstrukciója a plazma interfész közelében

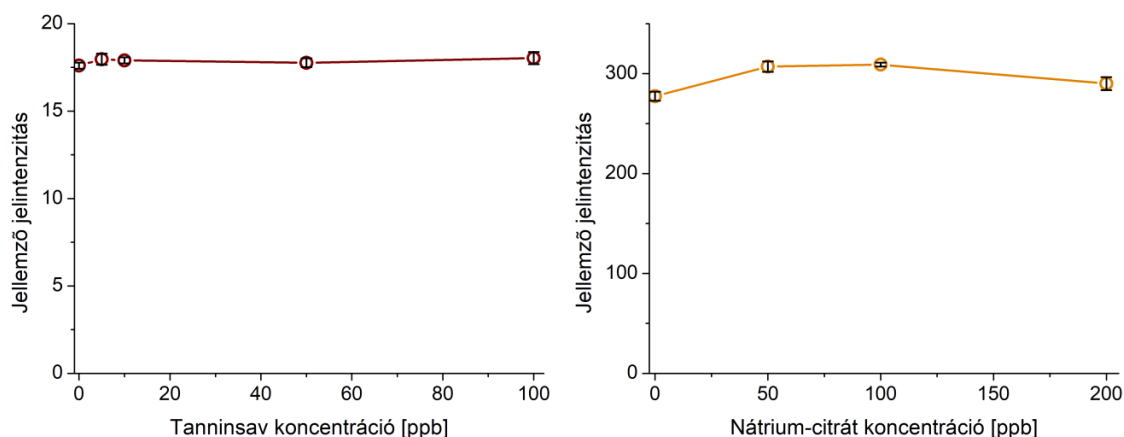
### 5.2.3. A töltésátviteli hatás

Az általános ICP-MS szakirodalom szerint bizonyos, magas ionizációs energiával rendelkező elemek (pl. az arany esetében ez 9,22 eV) ICP plazmában való ionizációfoka növelhető, ha a kiindulási oldatban töltésátvitelt segítő mátrixalkotók, például szén, foszfor vagy kén, vannak jelen [161, 162], akár oldószer vagy más szerves vegyület formájában. Az elmélet szerint a töltésátvitel megvalósulásának feltétele, hogy az analit ionok rendelkezzenek olyan elektronpályával, amely energiája közel esik a töltésátvitelért felelős atom ionizációs energiájához, emellett a Wigner spinmegmaradási törvénynek is teljesülni kell [162].

Felmerült bennem, hogy ez az effektus az spICP-MS mérések során is jelentkezhet, hiszen a nanorészecskék szuszpenziós közegben való stabilizációjára legelterjedtebben sztérikus és/vagy elektrosztatikus elven működő, szerves felületmódosító adalékokat alkalmaznak (pl. nátrium-citrát, tanninsav, cetil-trimetilammónium-bromid, polietilén-glikol, poliakrilsav stb.). A töltésátvitel két szempontból is érdekes lehet az spICP-MS méréseknél: 1.) amennyiben van effektus, úgy a stabilizálószer koncentrációjának emelésével az analitikai jel növelhető, vagyis a mérés érzékenysége javítható (már amennyiben nem okoz spektrális zavarásokat, amint arra korábbi közleményünkben rámutattunk [68]), és 2.) az effektus mátrixhatást is okozhat, amennyiben a mért szuszpenziókban nem azonos az effektus előidézésére képes mátrixalkotók koncentrációja. Ez utóbbi lehetőség elsősorban az spICP-MS mérések valós (pl. biológiai, környezeti) közegekben való alkalmazása esetén – amely egyre gyakoribb az újabb tanulmányokban,

ahogy azt az Irodalmi áttekintés 2.5.3. alfejezetében már bemutattam – akár kritikus jelentőségű lehet.

Mindezek miatt megvizsgáltam, hogy a stabilizálószer koncentrációjának növelése befolyásolja-e az analit spICP-MS jelintenzitását. Ha van effektus, akkor annak növekvőnek kell lennie a stabilizátor koncentrációjával. A stabilizálószereket a szakirodalomban szereplő oldatos mérésekben alkalmazott arányban (körülbelül ezerszeres felesleg a stabilizálószer javára) adagoltam a standard nanorészecske szuszpenziókhoz. Az alkalmazott széntartalmú stabilizátorszert az eredeti diszperziós közeg anyagi minőségének figyelembevételével választottam meg, ami a 39,3 nm-es nanorészecskék esetén tanninsavat, a 99,4 nm-es részecskék esetén pedig Na-citrátot jelentett. Eredményeimet a 32. ábra mutatja be. A grafikonok azt mutatják, hogy a vizsgált tartományban csupán néhány százalék a növekedés az Au nanorészecskék jelintenzitásában, függetlenül a vizsgált részecskék méretétől és a stabilizálószer anyagi minőségétől. Feltételezhetően a részecskék felületéhez közvetlenül kötődött stabilizálószer széntartalma a plazmában történő lebomlás során már kivált egy bizonyos mértékű töltésátviteli effektust. Mivel a részecskék ionfelhője a nagy időfelbontású jelek tanúsága szerint nagymértékben intakt marad, ezért feltételezhetően a feleslegben adagolt széntartalmú mátrixalkotó kevésbé fér az ionfelhő belsejében található atomok közelébe, ezáltal nem tud azokkal kölcsön hatni, amivel magyarázható, hogy nem sikerült további jelintenzitás növekedést elérnem a stabilizálószer koncentráció növelésével.



32. ábra. A 39,3 nm (bal oldalon) és 99,4 nm (jobb oldalon) méretű Au nanorészecskék jellemző jelintenzitásának változása az adagolt stabilizálószer anyagi minősége és koncentrációja függvényében

#### 5.2.4. Az optimálással elért méretkimutatási határok

Összevettem az spICP-MS kompromisszumos és a jelintenzitás maximalizálása céljából optimált műszerbeállításokkal elérhető analitikai teljesítményeket. Ennek eredményét mutatja be a 12. táblázat. Az optimálás segítségével általában 20-30%-os csökkenés volt elérhető a vizsgált összetett részecskék méretkimutatási határaiban, ami a jelintenzitás oldaláról jelentős növekményt jelent (100-200%), figyelembe véve, hogy a részecskék mérete (átmérője) és térfogata, illetve tömege között köbös összefüggés áll fenn. A Pt/SiO<sub>2</sub> nanokompozitokban detektálható felületi fémkoncentrációra vonatkozóan kb. 76%-kal csökkent az optimálás eredményeképpen a méretkimutatási határ.

Részecske	Vizsgált részecsketulajdonság	Kimutatási határ	
		Kompromisszumos paraméterekkel	Optimált paraméterekkel
Au-Ag ötvözet (50:50 atomarány)	átmérő	39 nm	31 nm
Pt/450 nm SiO <sub>2</sub>	felületi Pt koncentráció	0,17 m/m%	0,04 m/m%
Üreges Au ( $\phi=0,5$ )	átmérő	26 nm	19 nm
Mezopórusos SiO <sub>2</sub> ( $\phi=0,5$ )	átmérő	386 nm	292 nm

12. táblázat. Az spICP-MS működési paraméterek optimalizálásának hatása a vizsgált összetett részecskék méret és felületi koncentráció kimutatási hatáira

#### 5.3. Oldatos ICP-MS módszerek fejlesztése és alkalmazása

Számos előnye ellenére nem minden többkomponensű nanorészecske szuszpenzió esetén használható az egyrészecskés ICP-MS technika az összetétel meghatározására. Nanokompozitok vizsgálata során például mintabeviteli okokból hiúsulhat meg az spICP-MS analízis, mivel a túl nagy (több  $\mu\text{m}$ -es) hordozó részecskék nagy mérete következtében a porlasztáskor keletkező cseppek mérete növekszik, amely azok elvesztésének valószínűségét is növeli az ICP-MS ködkamrában [163, 164].

A detektálás szempontjából az alapvető korlátot a vizsgálandó nanorészecskék mérete (vagy nanokompozitoknál a részecskék felületi koncentrációja) jelenti.

Amennyiben ez az optimalás ellenére a technika méretkimutatási határa alatt található, akkor nem valósítható meg a nanorészecskék individuális detektálása. Ez a sok komponenst és a rosszul detektálható (pl. könnyű, illetve magas ionizációs energiájú) elemeket tartalmazó nanorészecskék esetén a legkritikusabb. Azokban az esetekben pedig, amikor a vizsgálandó nanoszuszpenziók heterodiszperzitása jelentős, a részecskék méreteloszlási görbéjén nem lehet megállapítani a jellemző intenzitáshoz tartozó módozt/móduszokat. Oldatos mérési üzemmódban ugyan csak egy átlagos összetétel határozható meg, azonban ez bizonyos alkalmazások szempontjából, ahol jelentős mennyiségű anyag kerül felhasználásra (pl. katalízis céljából) elégséges lehet.

A fentiek miatt többkomponensű nanoszuszpenziók összetételét oldatos ICP-MS technikával is vizsgáltam. Ezen vizsgálatok nagy részében a korábban említett körülmények miatt nem állt módomban spICP-MS méréseket elvégezni, viszont amely esetekben igen, ott a két technika eredményeit összehasonlítva is megfigyeléseket tettem.

### **5.3.1. Au-Ag mag-héj és ötvözet nanorészecskék**

Oldatos és egyrészecskés technikák felhasználásával vizsgáltam az 5.1.2.1. alfejezetben bemutatott Au-Ag mag-héj és ötvözet szerkezetű nanorészecskéket a különböző ICP-MS technikák (egyrészecskés technikával, oldatos feltárással, illetve direkt részecske beporlasztással), azok analitikai teljesítményének összehasonlítása céljából.

Az Au-Ag mag-héj és ötvözet szerkezetű részecskéket kétféle oldatos ICP-MS technikával is vizsgáltam. Az egyik során elvégeztem a részecskék feltárását királyvízben 170 °C-on, 1 órás kontakt idővel, ami tiszta oldatokat eredményezett. A másik technikához a részecskéket nem oldottam fel, hanem közvetlenül porlasztottam be az ICP plazmába, ahogy az egyrészecskés mérések során szokás eljárni. Mindkét technika méréseit oldatos üzemmódban, hosszú (1 s) integrációs idővel végeztem. Az eredményeket az 5. táblázat mutatja be.

A részecskék feloldását követő, oldatos mérési üzemmódban végrehajtott mérések - hasonlóan az egyrészecskés ICP-MS-hez - jó analitikai teljesítményt eredményeztek: a nominális, illetve referencia összetétel értéktől való relatív eltérés 10% vagy annál kevesebb volt a különböző minták esetén, amihez jó precizitás társult (3% relatív szórás). Az összehasonlításban azonban kitűnik azon hátránya a hagyományos oldatos technikának, hogy a mintaelőkészítés idő-, munka- és költségigényes folyamat, ráadásul ismeretlen nanorészecske minták esetén szükséges egy megfelelő egyedi feltárási protokoll



kidolgozása. A feltárás ráadásul megnöveli az esélyét az analitvesztésnek és az esetleges szennyezéseknek is.

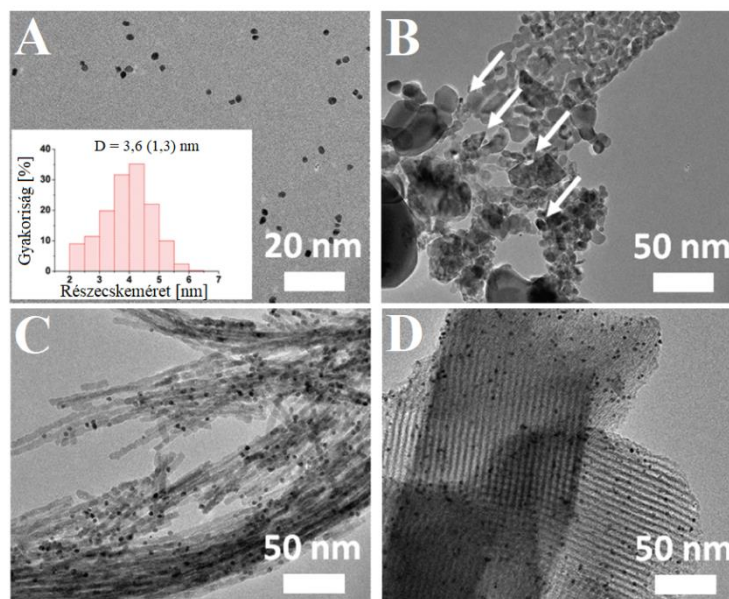
A nanorészecskék direkt beporlasztása és hagyományos oldatos körülmények között való mérése csábító lehetőségnek kínálkozik annak folytán, hogy a mintaelőkészítési igény alacsony, illetve nem szükséges a kalibrációhoz sem standard részecskesorozat. Méréseim alapján azonban ennek a megközelítésmódnak a pontossága és precizitása meglehetősen kicsi (az eredmények bizonytalanok). Az így meghatározott Au/Ag molarányok magas relatív hibával terheltek (-50% és +150% között), és a relatív standard szórás értéke is ennél volt a legmagasabb a három vizsgált ICP-MS alapú technika közül (5-8% körüli). A direkt beporlasztásos mérések rossz pontossága az ICP-MS készülékek detektálási sajátágaiból adódnak [67, 152]. Ugyan a szakirodalom szerint a kisebb nanorészecskék (esetemben 200 nm alattiak) teljes mértékben lebomlanak a plazmában [151, 163], de a véletlenszerűen beporlasztott részecskék ionfelhői által keltett jelek a viszonylag hosszú integrációs idő alatt (1 s) nem felelnek meg annak a teljes integrált jelnek, amelyet egy oldat eredményez. Egyrészt az oldatos üzemmódban a készülék által impulzus számláló üzemmódban automatikusan használt holtidő korrekció megváltoztathatja a nanorészecske jelcsúcsokból számított ICP-MS intenzitás (counts per second, cps) értékét. Másrészt a részecskék tranziens jeleinek detektálása során a mért intenzitás meghaladhatja az impulzus számláló üzemmód dinamikus tartományát, és a detektált jel telítődése miatt vagy alulbecsült marad a jelintenzitás vagy egy részecske detektálása közben következik be a detektor üzemmód váltása, ami szintén a pontosság csökkenését okozza. Eredményeim alapján tehát a módszer nem javasolható nanorészecskék összetételének kvantitatív meghatározásához.

### **5.3.2. Nanokompozitok felületi fémkoncentrációja**

Sápi András és munkatársai többféle nanokompozitot készítettek különböző felhasználási célból, amelyek közül egy példát már az 5.1.2.2. alfejezet is bemutatott. A minták közös tulajdonsága, hogy a hordozó részecskéket minden esetben kis méretű Pt nanorészecskékkel dekorálták, ez nyújtott számomra lehetőséget azonos feltérési és mérési módszer fejlesztésére a Pt felületi koncentrációjának meghatározása céljából. Először bemutatom a vizsgált nanokompozit részecskéket és jelentőségüket, illetve megindoklom, hogy miért oldatos ICP-MS technika alkalmazása mellett döntöttem mérésükhöz. Ezt

követően ismertetem a kidolgozott feltárási protokollt és a mérési eredményeket tárgyalom.

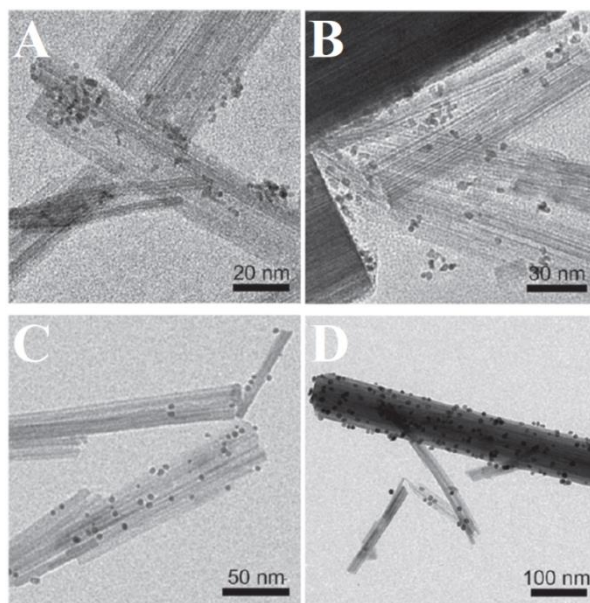
Pt/mezopórusos  $\text{Co}_3\text{O}_4$  katalizátor nanokompozitot szintetizáltak a  $\text{CO}_2$  hidrogénezésére. Az ötlet Ouyang és munkatársai egy korábbi tanulmánya nyomán született, ahol a pórusos kobalt-oxid bizonyult az egyik legalkalmasabb hordozónak CO oxidációjának megvalósítása céljából [165]. A mezopórusos  $\text{Co}_3\text{O}_4$  részecskék felületét méretszabályozottan előállított 3,6 nm átmérőjű Pt nanorészecskékkel dekorálták. Ezek katalitikus teljesítményét hasonlították össze egyrészt platinával impregnált, kommerciálisan vásárolt tömör  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -dal és a nanokatalízisben elterjedt, szintén a kis méretű Pt nanorészecskékkel dekorált SBA-15 típusú szilika hordozós nanokompozittal. A kiindulási Pt nanorészecskék és a dekorált, illetve impregnált nanokompozitok reprezentatív TEM képét a 33. ábra mutatja be. Az előállított nanokompozit részecskék heterodiszperzitása miatt az spICP-MS helyett inkább az oldatos ICP-MS-re esett a választás.



33. ábra. A dekorációhoz felhasznált (3,6 nm méretű) Pt nanorészecskék (A), az impregnációval készített Pt/tömör  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (B), a dekorált mezopórusos  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (C) és a dekorált SBA-15 szilika (D) nanokompozitok reprezentatív TEM képei

Abból a célból, hogy tanulmányozzák a dekoráló aktív részecskék méretének hatását nanokompozitok  $\text{H}_2$  érzékelése céljából a kutatók különböző méretű Pt nanorészecskékkel dekorált  $\text{WO}_3$  nanoszálakat állítottak elő és Taguchi-típusú gáz szenzorban vizsgálták azok kimeneti jelerősségét és érzékenységét. A vizsgálatokhoz a 100-500 nm átmérőjű és 1-

7  $\mu\text{m}$  hosszú wolfram-trioxid nanoszálakat 1,5, 3,7, 6,2 és 8,3 nm átlagos méretű Pt nanorészecskékkel dekorálták, ezeket a 34. ábra mutatja be. Az analízishez az oldatos ICP-MS technikát választottam, figyelembe véve, hogy nagy valószínűséggel a nanoszálakból porlasztás hatására képződő nagy aeroszol cseppek a ködkamrában szelektíven elvesznének, ezzel megghiúsítva az spICP-MS analízist.

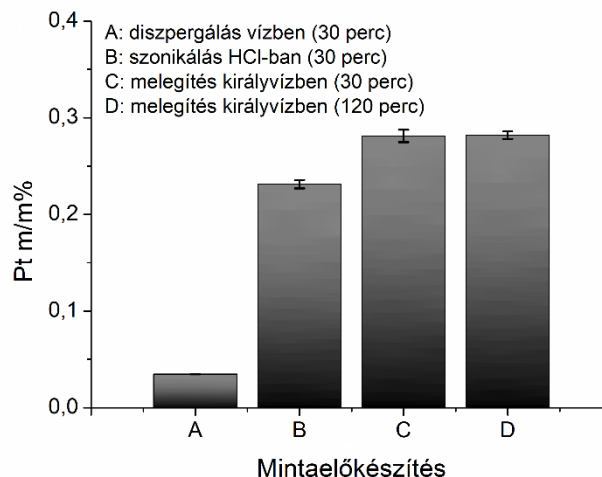


34. ábra. Reprezentatív TEM képek a vizsgált, 1,5, 3,7, 6,2 és 8,3 nm méretű Pt részecskékkel dekorált  $\text{WO}_3$  nanoszálakról

Oldatos és egyrészecskés technikák felhasználásával vizsgáltam az 5.1.2.2. fejezetben leírt ultra kicsi Pt nanorészecskékkel dekorált Stöber szilika kompozit részecskéket, amelyek a már bemutatott nanorészecske karakterizáló módszerek analitikai teljesítményének összehasonlítása céljából kerültek előállításra.

Annak céljából, hogy elkerüljem a különböző nanokompozit részecskék feltárásához egyedi mintaelőkészítési protokollok szükségességét, csak a felületi aktív fémtartalom feloldását valósítottam meg, a visszamaradó oldhatatlan hordozó részecskéket membránszűréssel távolítottam el. Fontos megjegyezni ugyanakkor, hogy ez a feltérési technika nem alkalmazható olyankor, amikor a részecskék belsejében is kötött analit található, azt ugyanis a szűréssel elveszítenénk. Ismerve a feltéráshoz bemért minta tömegét és meghatározva a Pt koncentrációját a feltárt mintában, a tömegszázalékos fémkoncentráció kiszámítható. Több feltérési protokollt kipróbáltam, növekvő digerálási agresszivitással és kontakt idővel: vízben való diszpergálás 30 percig, sósavban történő ultrahangos kezelés 30 percig, királyvízben való feltérés 130 °C-on 30, illetve 120 percig.

Optimálisnak a legmagasabb Pt koncentrációt eredményező 30 perces 130 °C-os királyvizes feltárás adódott, ugyanis a kontakt időt növelve, a mért Pt koncentráció már nem emelkedett számottevően (35. ábra).



35. ábra. A Pt/SiO<sub>2</sub> nanokompozit részecskék oldatos ICP-MS mintaelőkészítési eljárásának optimalálása

A csak oldatos technikával vizsgált részecskék eredményeit a 13. táblázat szemlélteti, amely jól mutatja az elemanalitikai analízis alkalmazásának szükségességét, ugyanis sok esetben a felhasznált reaktánsok arányából számolt nominális összetételek jelentősen eltérnek az ICP-MS által mért értékektől. Ahogy az az ICP-MS módszertől várható, az eredmények precizitása igen jó (0,6-2,2 RSD%), amely esetén fontosnak tartom kiemelni, hogy mivel diszperziók vizsgálatáról van szó, külön figyelmet kell szentelni azok homogenizálására mintavételezés előtt. Ennek tapasztalataim szerint néhány perces ultrahangos kezelést is magában kell foglalnia a szokásos mechanikai homogenizáláson kívül, ugyanis a részecskék hajlamosak a tároló edény falára kitapadni (vagy aljára leülepedni), melynek mértéke természetesen függ az anyagi minőségüktől, méretüktől és a stabilizálás módjától is.

Minta	Pt (m/m%)		
	Nominális	Mért	RSD%
Pt/tömör Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1,0	0,8154	0,6
Pt/mezopórusos Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1,0	0,5710	2,1
Pt/SBA-15 SiO <sub>2</sub>	1,0	0,5532	2,2
1,5 nm Pt/WO <sub>3</sub>	1,0	0,3497	0,9
3,7 nm Pt/WO <sub>3</sub>	1,0	0,0756	1,2
6,2 nm Pt/WO <sub>3</sub>	1,0	0,0868	1,2
8,3 nm Pt/WO <sub>3</sub>	1,0	0,6023	1,0

13. táblázat. Oldatos ICP-MS technikával meghatározott koncentrációk nanokompozitokban

Az ultra kicsi platinával dekorált szilika részecskék oldatos ICP-MS eredményei (amelyekről az 5.1.2.2. fejezetben már beszámoltam) a technika egy további korlátjára hívják fel a figyelmet (6. táblázat). Nevezetesen, hogy az oldatos ICP-MS mérések eredményét nagyon befolyásolják a szintézis prekursor maradványok zavaró hatása (pozitív hiba). Vizsgálataim során az oldatos ICP-MS mérések közel háromszor magasabb Pt koncentrációt állapítottak meg, mint a referencia TEM (és az egyrészecskés technika, amely képes az oldott és a részecskékben foglalt anyagtartalom megkülönböztetésére) az ultranyomanalitikai tisztaságú analízis körülmények ellenére. Az ebből származó hiba minimalizálása a termék alapos tisztításával (és ennek ellenőrzése révén) lehetséges, de csak szintetikus részecskék és szuszpenziók esetén. Ultracentrifugálást követően például a felülúszó oldatból az egymást követő centrifugálási lépések után mintát kell venni és addig folytatni a tisztítást, amíg a felülúszóban az összetétel meghatározás szempontjából az analit koncentrációja elfogadhatóan alacsonyra nem csökken. Természetesen ez tovább növeli az oldatos analízis munka- és időigényét.

### 5.3.3. Szikrakisülési nanorészecske generátorral előállított ötvözet nanorészecskék

Szikrakisülési nanorészecske generátorban többkomponensű részecskék állíthatók elő ötvözet, szinterelt vagy akár különböző anyagi minőségű elektródpar alkalmazásával [15,

166, 167]. Az előállított részecskék összetételének becslésére született meg a Feng-modell [168], amely az elektromos paramétereket és az elektród anyagok alapvető fizikai állandóit veszi figyelembe a számításokhoz.

Az összetétel vizsgálatára az egyik legegyszerűbb kísérleti módszer a gravimetriás meghatározás, amely során az elektródok tömegfogyásából becsülik a generált részecskék összetételét. Ehhez azzal a feltételezéssel kell élni, hogy az elektródokból eltávozó anyag teljes mértékben megegyezik a készülékből kikerülő, nanorészecskék formájában összegyűjtött anyag mennyiségével és összetételével. Ez azonban a gyakorlatban általában nem valósul meg, ugyanis az SDG készülék belsejében (kamra, csőszakaszok) az erodált anyag lerakódása messze nem elhanyagolható [169]. Hátrányos továbbá, hogy lassú elektróderózió esetén (pl. kemény anyagok, nagy átütési feszültségű gáz atmoszféra stb.), viszonylag hosszú időre van szükség (akár órák), hogy az elektródok jól mérhető, számottevő tömegcsökkenése megvalósuljon.

A nagyműszeres módszerek közül az előállított részecskék összetételének meghatározására igen kedvelt a TEM-EDX [170, 171]. Lehetőség van, akár több részecskéről egyidejűleg gyűjteni röntgen fotonokat vagy akár a TEM felbontását kihasználva az egyedi részecskék összetételének vizsgálata is megvalósítható (megfelelő apertúra alkalmazásával). Az elemanalízis mellett továbbá morfológiai információkat is szolgáltat a módszer. Hátrányként említhető azonban, hogy a mérések időigényesek, és csak kis mértékben automatizálhatók. Meglepő, de az SDG szakirodalomban csak egészen kevés esetben alkalmaztak atomspektroszkópiai módszereket az előállított nanorészecskék összetételének meghatározására, pl. Tabrizi és munkatársai ICP-OES-t használtak, de a mintaelőkészítést publikációikban nem részletezték [166, 167].

#### **5.3.3.1. Kétfémes nanorészecskék**

Kutatócsoportunk már több év óta közösen végez kutatásokat Dr. Geretovszky Zsolttal és munkatársaival együtt az SDG területen. A vizsgálódások középpontjában eddig főként a generátorban keletkező szikrakisülési plazma emissziós megfigyelése, az elektródok eróziója és a nanorészecskék kialakulásának folyamatai álltak [172, 173]. Jelenleg az SDG-vel előállított kétfémes részecskék összetételének hangolhatóságát vizsgáljuk. Az ily módon előállított nanorészecskék üvegszálalás filtereken való összegyűjtést követően felhasználhatók például felületerősített Raman spektroszkópia (Surface-enhanced Raman

spectroscopy, SERS) szubsztrátként is. Ezek aktivitására és stabilitására nagy hatással van a részecskék összetétele [174].

Ezen kutatásokhoz szükséges volt egy olyan műszeres nyomelemanalitikai módszer kidolgozása, amely segítségével nagy mintaszám racionális idő alatt analizálható és a részecskék átlagos összetételéről pontos eredményeket nyerhetünk. Az SDG által előállított primer részecskék mérete csupán néhány nm, az aggregációs folyamatok során is legfeljebb csak néhány tíz nm méretű objektumok képződnek, amelyekben foglalt anyag mennyisége még a két fém (és izotópjaik) között is megoszlik. Ebből kifolyólag nem volt lehetőségem a generált részecskék spICP-MS mérésére, azok fémtartalma a módszer kimutatási határa alatt maradt. A részecskék átlagos összetételének vizsgálatára ezért oldatos ICP-MS módszert fejlesztettem, kihasználva a szikrakisülési nanorészecske generálás azon előnyét is, hogy szilárd részecskék lévén, nem lép fel szuszpenziókra jellemző esetleges oldott anyag jelenlétéből adódó pozitív hiba az ICP-MS analízis során.

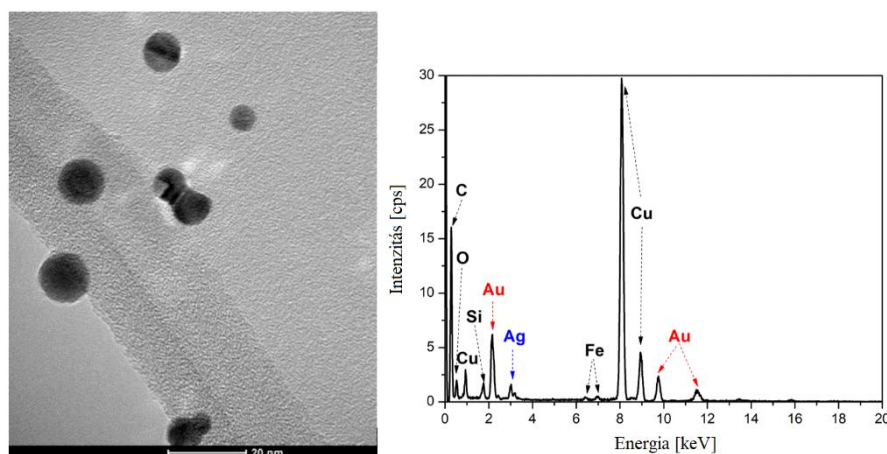
Az alkalmazott SDG készülékből kilépő részecskéket lehetőség van egyrészt elektronmikroszkópos mintartartókon, illetve üvegszálalás filtereken összegyűjteni. Az ICP-MS analízishez az utóbbi módon jártunk el, egy lamináris áramlást biztosító leválasztó kamrában. Annak érdekében, hogy a teljes fémmennyiséget (maximum kb. pár száz  $\mu\text{g}$ ) eltávolítsam a filterek felszínéről, illetve az üvegszálak közül, majd oldatba vigyem, optimaltam a feltárási eljárást. Ennek során megvizsgáltam például, hogy az alkalmazott sav mennyisége, ultrahangos kezelés alkalmazása, illetve a minták orientációja (a filter fémmel borított felszíne a mintatartó edényben fölfelé vagy lefele néz) milyen hatással van a leoldott fém mennyiségére. Tapasztalataim szerint a leoldás minden esetben egyszerűen és reprodukálhatóan végbement, az említett körülmények nem befolyásolták a mért fémkoncentrációkat. Kísérleteim során 16 órás, 4 mL királyvízben történő mintaelőkészítést alkalmaztam a megfelelő kontakt idő biztosítása érdekében. Ezután az előálló víztiszta oldatokat membránszűrővel szűrtem a mintatartó filter és annak szabad szálainak eltávolítása érdekében (erre azért volt szükség, mert a nyomanalitikai tisztaságú, kötőanyag nélküli filterek szálai a feltárást során elszabadulnak).

A szikrakisülési folyamatok során az erodált anyag nem távozik el az inert gázárammal teljes mennyiségében, egy része az egymástól csupán néhány mm távolságra elhelyezkedő elektródok felületén is lerakódik. A szikrakisülési generálás során nem praktikus az elektródok mintánkénti cseréje és tisztítása, ezért olyan előkísérleteket hajtottunk végre, ahol egy megtisztított Au elektróddal szemben egy másik, szemmel is láthatóan ezüsttel elszennyezett Au elektródot használtunk. Az előállított nanorészecskék

összetételét megvizsgálva azt tapasztaltuk, hogy az Ag csupán 0,1-0,2 m/m% szennyezést okozott, amely tolerálhatónak tekinthető, a generálás részecske összetételét illető precizitásához viszonyítva, amely jellemzően néhány százalék. Azt is ellenőriztük, hogy az előállítási idővel változik-e a részecskék összetétele, de azt tapasztaltuk, hogy az szintén a szóráshatáron belül marad.

A kísérletek során számos paraméter hatását tanulmányoztuk: pl. az elektród-összetételt, a szikra ismétlési frekvenciát, a vivőgáz áramlási sebességet, az elektródpolaritást, illetve a rezgőkör teljes ellenállását. Au-Ag, Au-Co, Au-W és Ag-Co ötvözet részecskéket állítottunk elő. Ezen kísérleti eredményekből itt szemelvényeket mutatok be, amelyek a kidolgozott ICP-MS analitikai eljárásnak a generátor kísérleti paramétereinek az összetétel finomhangolását célzó optimalására és a lejátszódó folyamatok értelmezésére való alkalmazhatóságát illusztrálják.

Az előállított kétfémes nanorészecskék összetételének hangolása legegyszerűbben úgy valósítható meg, ha azok tiszta és ötvözet elektródjait különböző kombinációkban alkalmazzuk az SDG-ben. A szintézis során tiszta Au (Au 100%), Ag (Ag 100%) és 1:1 tömegarányú Au-Ag ötvözet (Au 50%/Ag 50%) elektródokat használtunk. Az előállított Au-Ag részecskékről egy reprezentatív TEM képet és EDX spektrumot a 36. ábra, a különböző elektródkonfigurációk mellett generált nanorészecskék ICP-MS módszerrel meghatározott átlagos összetételét pedig a 14. táblázat mutatja be.



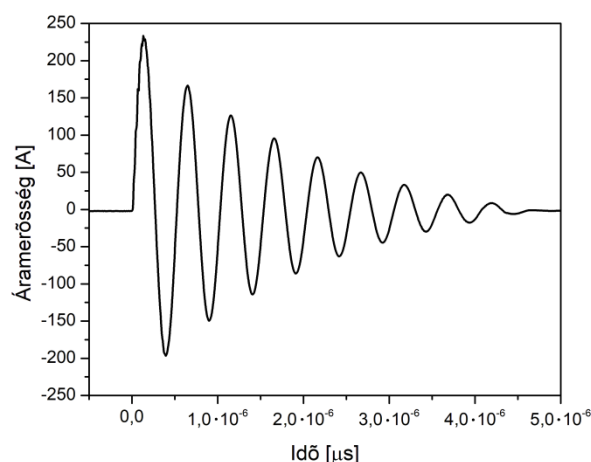
36. ábra. Az SDG-ben előállított Au-Ag nanorészecskék reprezentatív TEM képe és EDX spektruma



Nominális összetétel és kezdeti elektród polaritás		Mért átlagos Ag koncentráció az előállított nanorészecskékben [m/m%]
Anód	Katód	
Au 100%	Au 100%	0*
Ag 100%	Au 100%	17,7 ± 0,2
Au 100%	Ag 100%	23,1 ± 1,0
Au 50%/Ag 50%	Au 50/Ag 50%	44,6 ± 5,0
Ag 100%	Au 50/Ag 50%	67,5 ± 4,4
Ag 100%	Ag 100%	100*

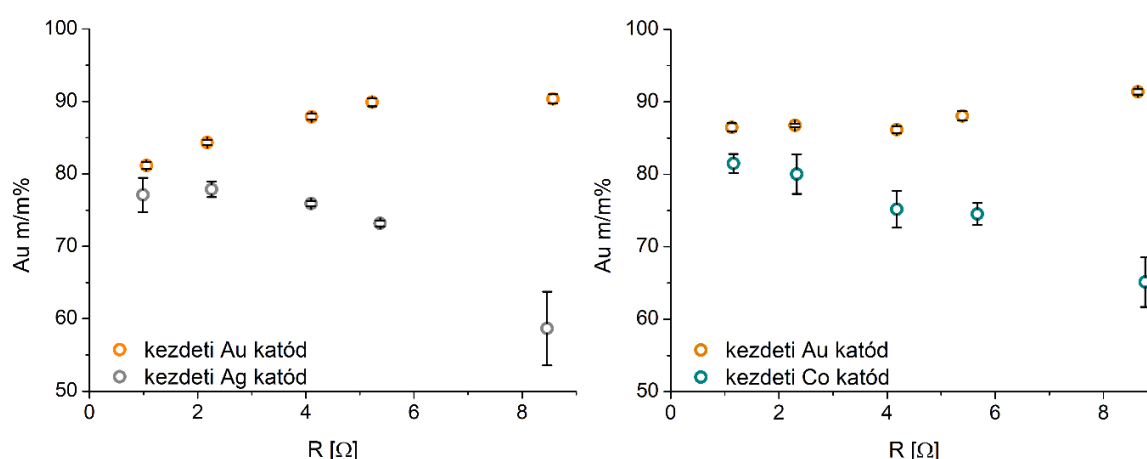
14. táblázat. Az alkalmazott SDG elektródkonfigurációk és az előállított Au-Ag ötvözet nanorészecskék ICP-MS-sel meghatározott átlagos összetétele (\*nominális érték)

Az ICP-MS eredmények alapján kijelenthető, hogy a háromfajta elektród kombinált alkalmazásával az összetétel tartomány nagyobb léptékben, de jól lefedhető. Az átlagos összetétel értékek eltolódása a magasabb Au tartalom irányába az arany elektród gyorsabb eróziójával magyarázható [169]. Az elektródpolaritásnak a kétfémes nanorészecskék összetételére gyakorolt hatása pedig az oszcilláló áram exponenciális lecsengésére vezethető vissza, amit a 37. ábra szemléltet. A szikrakisülés során az oszcilláció az első félperiódusban főként a katódot ablálja, majd a következő félperiódusban az anódot, és így tovább, váltakozva folytatódik a folyamat. A kisülés során az áram félperiódusok amplitúdói eltérnek, ezért a kezdeti katód jobban fog fogyni, mint az anód, még akkor is, ha azonos az anyagi minőségük [169]. Természetesen, ha két különböző anyagú elektródot használunk, akkor a fémek termikus paraméterei (olvadáspont, forráspont, hőkapacitás stb.) is befolyásolják az eróziót, így a tapasztalt összetételbeli változás ezen hatások eredőjeként értelmezhető. Az elektród polaritás megváltoztatásától elméletben csak kisebb különbséget lehet várni az előállított részecskék összetételében, tehát az a részecskék összetételének finomhangolása alkalmas. Az ICP-MS mérések eredménye ezt támasztja alá, az Au-Ag nanorészecskék esetén kb. 5% különbség adódott az előállított részecskék átlagos összetételében.



37. ábra. Az áram hullámgörbe tipikus exponenciális lecsengése egy SDG készülékben

A fentiek alapján megállapítható, hogy az SDG-ben alkalmazott két elektród relatív eróziója összefüggésben van azon periódusok számával, amelyben katódként szerepelnek, ami az áramgörbe szimmetriájával jellemezhető [168]. Megváltoztatva az áramgörbe alakjának szimmetriáját, az elektródok relatív erózióján keresztül az előállított kétfémes részecskék összetétele tovább hangolható. Az áramgörbe alakja megváltoztatható a kisülési kör teljes ellenállásának, induktanciájának és/vagy kapacitásának módosításával – ezek közül kísérletileg legegyszerűbben az ellenállás változtatható. A kidolgozott oldatos ICP-MS módszer alkalmazásával vizsgáltuk, hogy milyen összetételbeli változás érhető el a rezgőkör teljes ellenállásának szisztematikus növelésével mindkét kezdeti elektródpolaritás beállítás mellett. Az eredményeket a 38. ábra szemlélteti.



38. ábra. SDG-ben előállított Au-Ag és Au-Co nanorészcsek összetételének változása az ICP-MS elemzés szerint a teljes rezgőköri ellenállás és a kezdeti elektródpolaritás függvényében

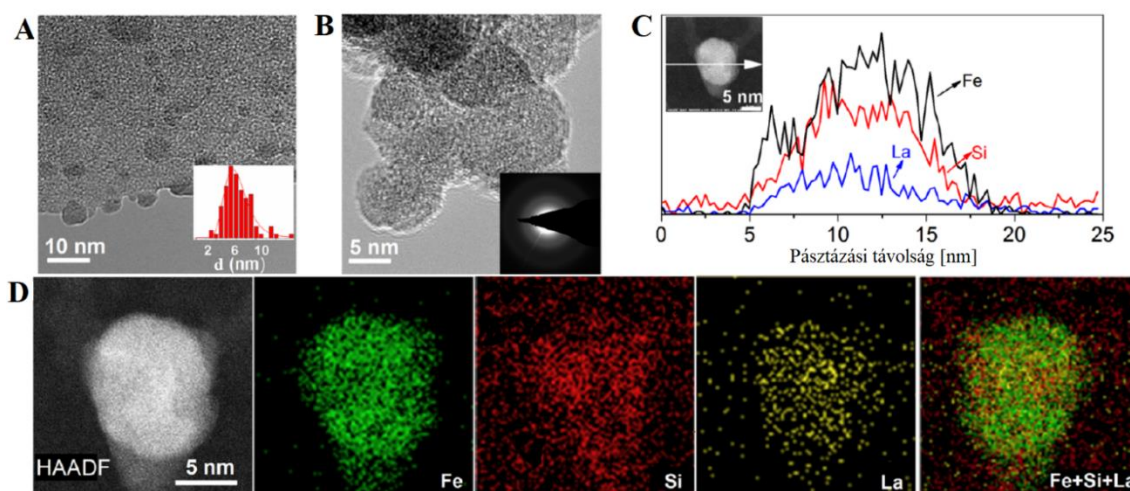
Szembevetendő, hogy az előállított nanorészecskék Au tartalma mindig 50 m/m% fölötti: ez az Au elektród gyorsabb eróziójának eredménye. Az is megfigyelhető, hogy a teljes ellenállás növelésével monoton növekszik a kezdeti katódanyag részecskéken belüli tömegszázalékos aránya is. Az ellenállás változtatásának segítségével a részecskék Au tartalma kb. 60 és 90 m/m% között volt hangolható mindkét esetben. Ezt kombinálva különböző összetételű ötvözet elektródok használatával akár tetszőleges összetételű kétfémes nanorészecskék előállítása válik megvalósíthatóvá. Fontos szem előtt tartani azonban, hogy természetesen az alkalmazott csillapítás hatására az erodált anyag tömege, így az előállított részecskék mennyisége is csökken. A vizsgált rendszer legalacsonyabb, kb.  $1\ \Omega$  ellenállásáról  $8,5\ \Omega$ -ra növelve az összellenállás értékét, az előállított részecskék össztömege az eredeti értéknek kb. 10%-ára csökkent.

### 5.3.3.2. Háromkomponensű nanorészecskék

A szikrakisülési nanorészecske generátorban előállított ötvözet nanorészecskék vizsgálata céljából kutatócsoportunk együttműködött Dr. Andreas Schmidt-Ott kutatócsoportjával (Technische Universitát Delft, Hollandia) is, akik a magnetokalorikus hatásuk miatt különleges La-Fe-Si részecskéket állítottak elő. A magnetokalorikus hatás az alkalmazott mágneses mező változásának kitett mágneses anyagok melegedése vagy lehűlése. Ezen anyagok hűtőgépekben való felhasználásával nagyobb energiahatékonyság is elérhető, mint a konvencionális gőzkompressziós hűtéssel (akár 30%) [175]. A terület kutatásainak középpontjában olyan olcsó és hatékony magnetokalorikus anyagok előállítása áll, amelyek szobahőmérséklet környékén működnek. A magnetokalorikus hatás hangolható a mágneses anyagok különböző tulajdonságainak (pl. összetétel, részecskeméret és szerkezet) változtatásával [176]. Nanorészecskéket alkalmazva, olyan különleges és gyakorlati szempontból igen fontos magnetokalorikus anyagok állíthatók elő, amelyek mágnesessége megszüntethető és újra indukálható gyenge mágneses tér alkalmazásának vagy enyhe hőmérsékletváltozás hatására [177].

Mivel az anyagok mágneses tulajdonságait nagymértékben befolyásolják az esetleges szennyezések, ezért a hagyományos, kémiai nanorészecske előállítási módszerek helyett a részecskék előállítását nagyfrekvenciás szikrakisüléssel valósították meg holland partnereink. Az előállítani kívánt La-Fe-Si ötvözet részecskék atomaránya 1:11,5:1,5 volt, ugyanis a szakirodalom szerint ezen összetételnél adódnak a legkedvezőbb mágneses tulajdonságok a magnetokalorikus felhasználás szempontjából [178]. Az SDG-ben

alkalmazott elektródokat porkohászati eljárással állították elő a kívánt elemek porának megfelelő arányú keverékéből,  $\text{LaFe}_{11,5}\text{Si}_{1,5}$  nominális összetétellel. Különböző módszerek kerültek felhasználásra az SDG-ben előállított részecskék karakterizálására. A részecskék XPS által nyert spektruma hasonlított a szinterelt tömbi anyag esetén rögzített színekpre, amely a terner ötvözet létrejöttét bizonyítja. A röntgenszórás mérések (SAXS és XRD) megállapították, hogy a részecskék nanokristályok, az átlagos primer részecskeméret pedig 6,5 nm körüli. Utóbbi megfigyelést a TEM vizsgálatok is megerősítették (6 nm átlagos részecskeméret). A terner ötvözet létrejöttét a TEM-EDX vonalmenti pásztázási adatok és elemtérképek is megerősítették (39. ábra). Ezek alapján elmondható, hogy a nanorészecskéket felépítő mindhárom elem közel egyenletesen oszlik el a részecskékben. Az EDX által meghatározott átlagos La:Fe:Si atomarány a részecskékben 1:5,88:2,74-nek adódott, amely azonban jelentős eltérést mutat az elektród nominális összetételétől.



39. ábra. Az SDG-vel előállított La-Fe-Si ötvözet nanorészecskék HR-TEM képe a részecske méreteloszlással és elektron diffrakciós mintázattal együtt (A és B), egy reprezentatív részecske La, Fe és Si TEM-EDX vonalmenti pásztázásának eredménye (C), illetve elemeloszlás térképei (D)

Az elektródok és az előállított ötvözet részecskék összetételének meghatározását ICP-MS módszerrel végeztem el. A nanorészecskéket üvegszálalás filteren gyűjtöttük össze, amely Si tartalma miatt racionális célként csak a részecskék La:Fe atomarányának kvantitatív meghatározása vált kitűzhetővé. A tömbi elektród PTFE burkolatú eszközök segítségével megvalósított mechanikai aprításával nyert, 60-100 mg tömegű darabjai álltak rendelkezésemre az analízishez. A minták feltárásához a nagy Si tartalmú ötvözt acélok analízise során az irodalomban leírt királyvizes módszert alkalmaztam [179]. A savas digesztálást 215 °C-on 40 perces kontakt idővel végeztem. A királyvízzel feltárt mintában

épen maradt Si részecskedarabok több problémát is okozhatnak. Egyrészt eltömíthetik az ICP-MS készülék mintabevivő rendszer szűkületeit (pl. mikrokonzentrikus porlasztó), amely elkerülésére logikusnak látszik szűrést alkalmazni. Ha azonban ezen részecskedarabok magukba zárják a vizsgálandó Fe, illetve La egy részét, akkor veszteség lép fel. A királyvizes kezelést követően ezért még további 0,5 mL tömény HF-ot adagoltam a folyadék fázishoz. 10 perc várakozást követően, miután a reakció lejátszódott és eltűntek a szilárd Si darabok is a feltárt mintából, ahhoz 5 mL 4 m/m%-os  $\text{H}_3\text{BO}_3$  oldatot adtam, hogy a szabad HF-ot megkösse (ne maradjon az oldatban, kárt téve a mintabeviteli rendszer kvarc, illetve boroszilikát részeiben) [180]. A feltárt minták mérését a forró plazmás (1550 W RF plazmateljesítmény) beállítások mellett végeztem, He ütközési cella üzem módban.

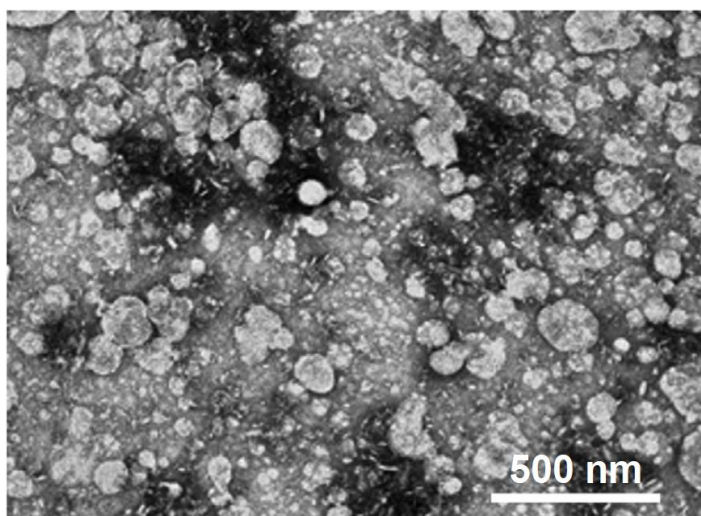
A meghatározott koncentráció értékek alapján kiszámoltam a Fe és La atomarányát a vizsgált mintákban. Az ötvözet nanorészecskék esetén az ICP-MS mérésekkel 1:11,46 La:Fe arányt állapítottam meg, ami igen közeli az elektród nominális összetételéhez. Az elektród darabokra ez az arány 1:9,42, illetve 1:11,74-nek adódott, amelyek szintén közelinek mondhatók a nominális értékhez, ugyanakkor rámutatnak arra a tényre, hogy az elektródanyag nem tekinthető teljesen homogénnek, ami megmagyarázhatja a TEM-EDX eredményektől való eltérést. Utóbbi mérésekhez a TEM mintatartónak a vizsgált részecskékként való alacsony borítottsága szükséges azok individuális vizsgálhatóságához. Emiatt igen rövid szikrázási idő alkalmazása szükséges az SDG-ben (kb.  $10^3$  kisülés, vagyis 10-100 s), amely azt eredményezi, hogy a felhasznált elektródok csak igen kis foltjaiból erodált anyag építi fel azon részecskéket, amelyek TEM-EDX módszerrel vizsgálhatók. Ezzel szemben az ICP-MS méréshez nagyobb mennyiségű anyag került a filterre, ezáltal az elektródok inhomogenitása kiátlagolódott.

#### **5.3.4. Biológiai minták**

Dr. Deli Mária és munkatársai gyógyszerek specifikus agyi targetálásának biomimetikus úton történő megvalósítását tanulmányozta a hatóanyagok szállítására alkalmas funkcionális nioszómák (nanopartikulumok) felhasználásával. Az agyba való bejutás sikerességét in vivo és in vitro kísérletekkel is vizsgálták. Utóbbi megvalósításához vér-agy gát ko-kultúrában tenyésztett primer patkány agyi endotélsejt monokultúra modellt használtak. A targetálás céljából előállított nioszómák töltetként lantánt választottak, a

nioszómák endotélsejtekbe történő bejutásának elektronmikroszkópos vizualizációjának céljából.

A nioszómák által tartalmazott La koncentrációjának meghatározását végeztem el ICP-MS módszerrel. A minták általában alacsony (nominálisan 200  $\mu\text{g/L}$ ) La tartalommal bírtak. Először megpróbálkoztam az átlagosan 92-107 nm méretű nioszómákban (40. ábra) foglalt La mennyiségének egyrészecskés ICP-MS detektálásával, azonban a fém koncentrációja az individuális részecskékben nem érte el a technika méretkimutatási határát, nem tapasztaltam részecskecsúcsot, ezért oldatos ICP-MS mérést alkalmaztam.



40. ábra. A vizsgált nioszómák reprezentatív TEM képe

A nioszómákat ultranyomanalitikai tisztaságú  $\text{HNO}_3$ -ban tártam fel, 180 °C-on, 1 órás kontakt idővel, amelynek eredményeként tiszta oldatokat kaptam. Ezt követően a La koncentrációját a szokásos forró plazmás ICP-MS beállítások mellett határoztam meg. Az eredményeim alapján elmondható, hogy a nem targetált és az kettős ligand-kombinációval célzott nioszómák La koncentrációjának egyezése a kvalitatív célra megfelelő (0,202 és 0,232  $\text{mg/L}$ ).

## 6. Összefoglalás

Doktori kutatásaim során ICP-MS alapú mérési módszereket fejlesztettem összetett nanorészecskék vizsgálatára, amely magában foglalta mintaelőkészítési protokollok kidolgozását, a kísérleti paraméterek optimalizálását, kalibrációs és mérési koncepciók tesztelését és alkalmazását, illetve különböző kiértékelési metodikák végrehajtását.

Tanulmányoztam kétkomponensű nanorészecskék összetételének spICP-MS technikával megvalósított kvalitatív és kvantitatív meghatározási lehetőségeit vizes közegben diszpergált különböző összetételű (Au, Ag, Pt és Si elemekből álló) és szerkezetű (ötvözet, mag-héj, kompozit) részecskéken. Standard részecskékkel hajtottam végre kalibrációt és a technika analitikai teljesítőképességét részletesen összehasonlítottam más vizsgálati eljárásokéval (pl. XPS, SEM-EDX, geometriai alapú TEM). Megállapítottam, hogy a kísérleti paraméterek optimalizálása után és az adatok megfelelő statisztikai kiértékelésével 1-9% relatív pontosság és 0,8-2,6% precizitás (RSD) érhető el a vizsgált részecskék és elemek esetében, amely jellemzők nemcsak összemérhetők, hanem a legtöbb esetben jobbak is, mint az alternatív mérési eljárások hasonló adatai. A technika jelentős előnye, hogy a mintaelőkészítési folyamat csupán hígítási lépésekből áll (amennyiben a szuszpenzió stabilitása ezt lehetővé teszi), illetve, hogy az oldott formában jelen levő prekursor maradványok nem befolyásolják az analízist.

Munkám során új, spICP-MS alapú analitikai módszert dolgoztam ki nano- és szubmikronos részecskék porozitásának meghatározására, amely bemeneti információként csupán a vizsgált részecskék külső átmérőjének ismeretét igényli. A módszer alkalmazhatóságát többféle szerkezetű, összetételű és méretű (Au-Ag mag-héj, üreges Au, mezopórusos SiO<sub>2</sub>) részecske vizsgálatával igazoltam. Az elért relatív pontosság és precizitás minden esetben 1-4% értékűnek bizonyult, ami az alternatív eljárások (pl. BET gázadszorpció, SAXS) teljesítőképességéhez hasonló. Becslést adtam a módszer dinamikus tartományára is, amely szerint a mérhető porozitás tartomány (a részecskemérettől, izotópgyakoriságtól és ionizációs energiától függően) megközelíti a két nagyságrendet, pár százaléktól akár 99%-ig terjedhet. Az új módszer nagy előnye, hogy a nyitott és zárt pórusokat egyaránt figyelembe veszi, a teljes mezopórusos tartományban (2-50 nm) alkalmazható, nem szükséges hozzá a részecskék pórusainak előzetes kiürítése sem és igen kis anyagmennyiség (mikrogrammok) elegendő a méréshez. Eredményeim annak lehetőségére is rávilágítanak, hogy az ICP-MS elemszelektivitását kihasználva akár az összetett részecskék különböző elemekből felépülő szerkezeti részeinek porozitása is

külön-külön meghatározható. A módszer lehetőséget nyújt a részecskék sűrűségének meghatározására is.

Részletesen tanulmányoztam az spICP-MS technika analitikai teljesítőképességének optimalizálására alkalmas kísérleti paraméterek hatását összetett nanorészecskék normál és nagy időfelbontású ICP-MS készülékek alkalmazásával történő mérésére. Megmutattam, hogy összefüggés állapítható meg az ütközési cella hélium gázáramlási sebessége és a részecskék nagy időfelbontású jelintenzitásai, illetve a részecskékhez tartozó ionfelhő áthaladási ideje között. Megállapítottam, hogy az alkalmazott különböző anyagi minőségű széntartalmú stabilizálószeres a vizsgált 0 - 200 µg/L tartományban a töltéstranszfer effektuson keresztül nem okoznak számottevő jelintenzitás növekményt. Továbbá tanulmányoztam a plazma mintavételi mélység és plazma teljesítmény beállítások hatását a pórusos és tömör SiO<sub>2</sub> részecskék spICP-MS jeleire is. A vizsgált kísérleti paraméterek optimalizálásának eredményeként sikerült csökkenteni a nanorészecskékre vonatkozó felületi koncentráció, illetve méret szerinti kimutatási határok értékét, például tömör SiO<sub>2</sub> részecskék mérésénél 306 nm-ről 232 nm-re, Au-Ag 50:50 molarányú kétfémes részecskék esetén 39 nm-ről 31 nm-re.

Oldatos üzemmódú ICP-MS méréseket is elvégeztem, amelyek egyik célja a különböző ICP-MS alapú módszerek teljesítőképességének és alkalmazhatóságának összehasonlítása volt. Ennek során rámutattam a diszpergált részecskék feloldásával vagy közvetlen beporlasztásával történő, oldatos üzemmódú ICP-MS összetétel-meghatározási technikák alkalmazhatóságának korlátjaira. Többféle (pl. Au-Ag, Pt/SiO<sub>2</sub>) nanorészecske vizsgálata révén bizonyítottam, hogy ezek az analitikai megközelítésmódok csak abban az esetben adnak pontos eredményt, ha a diszperzió mintában számottevő oldottanyag-tartalom jelenléte kizárható, illetve közvetlen beporlasztásnál ellenőrző időfüggő ICP-MS mérések révén meggyőződünk arról, hogy a diszperzió hígítása megfelel a detektor dinamikus tartományának

Anyagtudományi és biológiai kutatások támogatására is kidolgoztam és alkalmaztam oldatos ICP-MS módszereket különböző, összetett részecskék vizsgálatára. Ezek között kémiai módszerekkel előállított nanokompozit részecskék és töltettel rendelkező vezikuláris nanopartikulumok is szerepeltek, de a szikrakisülési nanorészecske generátorokban előállított többkomponensű részecskék vizsgálata kiemelkedő fontosságú volt. Ebből a célból a mintaelőkészítést is magában foglaló ICP-MS alapú eljárást fejlesztettem ki és sikeresen alkalmaztam, amellyel a vizsgált többkomponensű részecskék összetétele meghatározható, illetve nyomon követhető. Ezen mérések lehetőséget adnak a



generátor kísérleti paramétereinek az összetétel finomhangolását célzó optimálására és a lejátszódó folyamatok értelmezésére. A vizsgálati eljárás analitikai alkalmazhatóságát üvegszálás filtereken gyűjtött többféle, Au, Ag, Co, W, La, Fe, Si, tartalmú, két- és háromkomponensű nanorészecskék sikeres mérésével demonstráltam.

## 7. Summary

During my PhD research I developed ICP-MS based methods for the analysis of multi-component and porous nanoparticles (NPs) that included the establishment of sample preparation protocols, optimization of experimental parameters, testing and application of calibration and measurement concepts and performing different data evaluation approaches.

I investigated the feasibility of the qualitative and quantitative spICP-MS analysis of the composition of two-component NPs (containing Au, Ag, Pt or Si) with different structures (e.g. random alloy, core-shell, composite) dispersed in an aqueous medium. The calibration was carried out using standard nanoparticles and the analytical performance of spICP-MS was compared to that of other particle characterization methods (e.g. XPS, SEM-EDX, geometric based TEM). My results revealed that, after the optimization of experimental parameters and using a proper statistical evaluation, 1-9% relative accuracy and 0,8-2,6% precision (RSD) is obtainable for the studied nanoparticles and elements. These values are not only comparable but, in most cases, superior to those of alternative characterization methods. A huge advantage of spICP-MS is that the sample preparation includes only dilution steps (in case the suspensions have suitable stability) and that the dissolved analyte content does not influence the analytical results.

I developed a novel spICP-MS based analytical method for the determination of the porosity of nano- and submicron particles that only requires the knowledge of the external diameter of the investigated particles as additional input data. The applicability of the method was demonstrated by the analysis of particles with different composition and size (Au-Ag core-shell, hollow Au, mesoporous SiO<sub>2</sub>). The obtained relative accuracy and precision was in the range of 1-4% in all cases. This is comparable to the analytical performance of alternative porosity determination techniques (e.g. BET gas adsorption, SAXS). I showed that the dynamic range of the method in terms of porosity (which is affected by the particle size, the isotopic abundance and the ionization energy) is about two orders of magnitude: it spans from a few percents to up to 99%. The main advantages of the new spICP-MS method include that the result considers both open and closed pores, it can be used in the whole mesoporous range (2-50 nm), there is no need to evacuate the pores prior to the measurements (as opposed to e.g. gas adsorption techniques) and it only requires a very small amount of particulate sample (micrograms). My results suggest that by capitalizing on the selectivity of ICP-MS measurements, the porosity of different

structural parts of complex, multi-component NPs can also be investigated. The developed method also enables the determination of the density of the investigated particles.

I also performed a detailed study of the effect of experimental parameters related to the optimization of the analytical performance of spICP-MS by normal and high time resolution instruments. I demonstrated that there is a correlation between the collision cell helium gas flow rate and the high time resolution signal intensity of nanoparticles as well as the transit time of the ion cloud. My results revealed that the studied different carbon-containing stabilizing agents in the investigated concentration range of 0 – 200 µg/L did not induce considerable signal enhancement for gold NPs through the charge transfer effect. Furthermore, I also studied the effect of plasma sampling depth and plasma RF power on the spICP-MS signals of porous and compact SiO<sub>2</sub> particles. As a result of the optimization of the investigated experimental parameters, I managed to improve the quantitative limit of surface metal concentration determination for nanocomposites as well as the particle size detection limit values; for example I could decrease the latter value for compact SiO<sub>2</sub> particles from 306 nm to 232 nm, and for Au/Ag alloy NPs (molar ratio 1:1) from 39 nm to 31 nm.

In addition, I also performed solution-mode measurements with the aim to compare the analytical performance of different ICP-MS-based methods. My results revealed the limitations of solution-mode analysis both via direct particle nebulization and after the acid dissolution of the particles. Through the analysis of different nanoparticles (e.g. Au-Ag, Pt/SiO<sub>2</sub>), I proved that these analytical approaches can only provide accurate results only in the absence of a significant amount of dissolved analyte content. When direct particle nebulization is performed, preliminary time-resolved ICP-MS measurements are also needed to verify that the dilution of the nanodispersions is appropriate for the dynamic range of the detector.

Furthermore, I developed and demonstrated the applicability of solution-mode ICP-MS methods to problems related to multi-component nanoparticles in materials science and biology. In these studies, I analyzed nanocomposites, alloyed/sintered NPs and metal-loaded vesicular particles, but I paid special attention to spark discharge generated NPs. For the purposes of this materials science project, novel ICP-MS based methods (also including sample preparation) were developed and successfully applied to the determination of the composition of multi-component spark-produced NPs. Results from these measurements enable the optimization of the experimental parameters of the generator, fine control of particle composition and the assessment of particle formation

processes. The analytical applicability of the developed methods was successfully demonstrated by the measurement of different, Au, Ag, Co, W, La, Fe or Si containing two- and three-component nanoparticles.

## 8. Irodalomjegyzék

- [1] J. Jeevanandam, A. Barhoum, Y. S. Chan, A. Dufresne, M. K. Danquah, *Beilstein J. Nanotechnol.*, 2018, 9, 1050-1074.
- [2] R. Vajtai, *Springer Handbook of Nanomaterials*, Springer, 1. kiadás, 2013
- [3] M. Hosokawa, K. Nogi, M. Naito, T. Yokoyama, *Nanoparticle Technology Handbook*, Elsevier, 1. kiadás, 2007
- [4] A. Zaleska-Medynska, M. Marchelek, M. Diak, E. Grabowska, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2016, 229, 80-107.
- [5] X. Wang, J. Feng, Y. Bai, Q. Zhang, Y. Yin, *Chem. Rev.*, 2016, 116, 10983-11060.
- [6] P. Munnik, P. E. Jongh, K. P. Jong, *Chem. Rev.*, 2015, 115, 6687-6718.
- [7] 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, *J. Phys. Chem. C*, 2017, 121, 5130-5136.
- [8] A. P. Reverberi, Email, N. T. Kuznetsov, V. P. Meshalkin, M. Salerno, B. Fabiano, *Theor. Found. Chem. Eng.*, 2016, 50, 59-66.
- [9] C. Dhand, N. Dwivedi, X. J. Loh, A. N. J. Ying, N. K. Verma, R. W. Beuerman, R. Lakshminarayanan, S. Ramakrishna, *RSC Adv.*, 2015, 5, 105003-105037.
- [10] A. E. Danks, S. R. Hall, Z. Schnepf, *Mater. Horiz.*, 2016, 3, 91-112.
- [11] M. Aliofkhazraei, *Handbook of Nanoparticles*, Springer, 1. kiadás, 2016
- [12] H. Hayashi, Y. Hakuta, *Materials*, 2010, 3, 3794-3817.
- [13] P. V. Kazakevich, A. V. Simakin, V. V. Voronov, G. A. Shafeev, *Appl. Surf. Sci.*, 2006, 252, 4373-4380.
- [14] M. C. Sportelli, M. Izzi, A. Volpe, M. Clemente, R. A. Picca, A. Ancona, P. M. Lugarà, G. Palazzo, N. Cioffi, *Antibiotics*, 2018, 7, 67.
- [15] T. V. Pfeiffer, J. Feng, A. Schmidt-Ott, *Adv. Powder Technol.*, 2014, 25, 56-70.

- [16] B. O. Meuller, M. E. Messing, D. L. J. Engberg, A. M. Jansson, L. I. M. Johansson, S. M. Norl'en, N. Tureson, K. Deppert, *Aerosol Sci. Tech.*, 2012, 46, 1256-1270.
- [17] V. A. Vons, A. Anastasopol, W. J. Legerstee, F. M. Mulder, S. W. H. Eijt, A. Schmidt-Ott, *Acta Mater.*, 2011, 59, 3070-3080.
- [18] S. Martelli, A. Mancini, R. Giorgi, R. Alexandrescu, A. Crunteanu, I. Voicu, M. Balu, I. Morjan, *Appl. Surf. Sci.*, 2000, 154-155, 353-359.
- [19] R. D'Amato, M. Falconieri, S. Gagliardi, E. Popovici, E. Serra, G. Terranova, E. Borsella, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2013, 104, 461-469.
- [20] P. Singh, Y.-J. Kim, D. Zhang, D-C. Yang, *Trends Biotechnol.*, 2016, 34, 588-599.
- [21] O. V. Kharissova, H. V. R. Dias, B. I. Kharisov, B. O. P'erez, V. M. J. P'erez, *Trends Biotechnol.*, 2013, 31, 240-248.
- [22] N. Pantidos, L. E. Horsfall, *J. Nanomed. Nanotechnol.*, 2014, 5, 1000233.
- [23] J. K. Patra, K.-H. Baek, *J. Nanomater.*, 2014, 417305.
- [24] S. Kurwadkar, K. Pugh, A. Gupta, S. Ingole, *J. Hazard. Toxic Radioact. Waste*, 2015, 19, 04014039.
- [25] J. E. Mondloch, E. Bayram, R. G. Finke, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2012, 355, 1-38.
- [26] N. Yan, C. Xiao, Y. Kou, *Coord. Chem. Rev.*, 2010, 254, 1179-1218.
- [27] S. B. Singh, P. K. Tandon, *J. Energy Chem. Eng.*, 2014, 2, 106-115.
- [28] A. J. Huh, Y. J. Kwon, *J. Control. Release*, 2011, 156, 128-145.
- [29] H. Zazo, C. I. Colino, J. M. Lanao, *J. Control. Release*, 2016, 224, 86-102.
- [30] K. K. Jain, *Clin. Chem.*, 2007, 53, 2002-2009.
- [31] I. Matsui, *J. Chem. Eng. Japan*, 2005, 38, 535-546.
- [32] T. Singh, S. Shukla, P. Kumar, V. Wahla, V. K. Bajpai, I. A. Rather, *Front. Microbiol.*, 2017, 8, 1501.
- [33] M. J. Hanus, A. T. Harris, *Prog. Mater. Sci.*, 2013, 58, 1056-1102.

- [34] W. J. Stark, P. R. Stoessel, W. Wohlleben, A. Hafner, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, 44, 5793-5805.
- [35] V. A. Ganesh, H. K. Raut, A. S. Nair, S. Ramakrishna, *J. Mater. Chem.*, 2011, 21, 16304-16322.
- [36] M. Zielecka, E. Bujnowska, B. Kepska, M. Wenda, M. Piotrowska, *Prog. Org. Coat.*, 2011, 72, 193-201.
- [37] M. Lungu, A. Neculae, M. Bunoiu, C. Biris, *Nanoparticles' Promises and Risks*, Springer, 1. kiadás, 2015
- [38] P. J. A. Borm, D. Robbins, S. Haubold, T. Kuhlbusch, H. Fissan, K. Donaldson, R. Schins, V. Stone, W. Kreyling, J. Lademann, J. Krutmann, D. Warheit, E. Oberdorster, *Part. Fibre Toxicol.*, 2006, 3, 11.
- [39] B. Fadeel, A. Fornara, M. S. Toprak, K. Bhattacharya, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 2015, 468, 498-503.
- [40] A. Seaton, L. Tran, R. Aitken, K. Donaldson, *J. R. Soc. Interface*, 2010, 7, S119-S129.
- [41] J. Liu, K. E. Murphy, R. I. MacCuspie, M. R. Winchester, *Anal. Chem.*, 2014, 86, 3405-3414.
- [42] H. E. Pace, N. J. Rogers, C. Jarolimek, V. A. Coleman, E. P. Gray, C. P. Higgins, J. F. Ranville, *Environ. Sci. Technol.*, 2012, 46, 12272-12280.
- [43] H. E. Pace, N. J. Rogers, C. Jarolimek, V. A. Coleman, C. P. Higgins, J. F. Ranville, *Anal. Chem.*, 2011, 83, 9361-9369.
- [44] S. Mourdikoudis, R. M. Pallares, N. T. K. Thanh, *Nanoscale*, 2018, 10, 12871-12934.
- [45] P. S. Fedotov, N. G. Vanifatova, V. M. Shkinev, B. Y. Spivakov, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2011, 400, 1787-1804.
- [46] M. Hassellöv, J. W. Readman, J. F. Ranville, K. Tiede, *Ecotoxicology*, 2008, 17, 344-361.
- [47] B. F. da Silva, S. Pérez, P. Gardinalli, R. K. Singhal, A. A. Mozeto, D. Barceló, *Trends Anal. Chem.*, 2011, 30, 528-540.
- [48] F. Laborda, E. Bolea, G. Cepriá, M. T. Gómez, M. S. Jiménez, J. Pérez-Arantegui, J. R. Castillo, *Anal. Chim. Acta*, 2016, 904, 10-32.
- [49] J. Cui, Y. Liang, D. Yang, Y. Liu, *Sci. Rep.*, 2016, 21423.

- [50] X. Xu, Y. Zhao, X. Xue, S. Huo, F. Chen, G. Zou, X.-J. Liang, *J. Mater. Chem. A*, 2014, 2, 3528-3535.
- [51] D. Rioux, M. Meunier, *J. Phys. Chem. C*, 2015, 23, 13160-13168.
- [52] P. Hole, K. Sillence, C. Hannell, C. M. Maguire, M. Roesslein, G. Suarez, S. Capracotta, Z. Magdolenova, L. Horev-Azaria, A. Dybowska, L. Cooke, A. Haase, S. Contal, S. Manø, A. Vennemann, *J. Nanoparticle Res.*, 2013, 15, 2101.
- [53] A. G. Howard, *J. Environ. Monit.*, 2010, 12, 135-142.
- [54] J. A. Gallego-Urrea, J. Tuoriniemi, M. Hassellöv, *Trends Anal. Chem.*, 2011, 30, 473-483.
- [55] R. Szatanek, M. Baj-Krzyworzeka, J. Zimoch, M. Lekka, M. Siedlar, J. Baran, *Int. J. Mol. Sci.*, 2017, 18, 1153.
- [56] D. R. Baer, D. J. Gaspar, P. Nachimuthu, S. D. Techane, D. G. Castner, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2010, 396, 983-1002.
- [57] A. G. Shard, *J. Phys. Chem. C*, 2012, 116, 16806-16813.
- [58] B. Ingham, *Crystallogr. Rev.*, 2015, 21, 229-303.
- [59] A. Agbabiaka, M. Wiltfong, C. Park, *J. Nanoparticles*, 2013, 640436.
- [60] A. Bóta, *Szemcsés és réteges nanoszerkezet kisszögű röntgenszórása*, MTA doktori disszertációs dolgozat, 2012
- [61] B. Meermann, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2015, 407, 2665-2674.
- [62] G. Greyling, H. Pasch, *Thermal Field-Flow Fractionation of Polymers*, Springer, 1. kiadás, 2019
- [63] C. Degueldre, P.-Y. Favarger, *Colloids Surf.*, 2003, 217, 137-142.
- [64] C. Degueldre, P.-Y. Favarger, *Talanta*, 2004, 62, 1051-1054.
- [65] C. Degueldre, P.-Y. Favarger, C. Bitea, *Anal. Chim. Acta*, 2004, 518, 137-142.
- [66] C. Degueldre, P.-Y. Favarger, S. Wold, *Anal. Chim. Acta*, 2006, 555, 263-268.
- [67] J. W. Olesik, P. J. Gray, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2012, 27, 1143-1155.
- [68] I. Kálomista, A. Kéri, G. Galbács, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2016, 31, 1112-1122.
- [69] S. Hu, R. Liu, S. Zhang, Z. Huang, Z. Xing, X. Zhang, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 2009, 20, 1096-1103.
- [70] I. Kálomista, *Az egyrészecskés ICP-MS analitikai módszer jelképzése és paramétereinek optimalálása*, SZTE Doktori (PhD) értekezés, 2018
- [71] F. Laborda, J. Jiménez-Lamana, E. Bolea, J. R. Castillo, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2011, 26, 1362-1371.



- [72] A. Hineman, C. Stephan, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2014, 29, 1252-1257.
- [73] I. Kálomista, A. Kéri, D. Ungor, E. Csapó, I. Dékány, T. Prohaska, G. Galbács, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2017, 32, 2455-2462.
- [74] A. Sápi, A. Kéri, I. Kálomista, D. G. Dobó, Á. Szamosvölgyi, K. L. Juhász, Á. Kukovecz, Z. Kónya, G. Galbács, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2017, 32, 996-1003.
- [75] T. Nomizu, H. Hayashi, N. Hoshino, T. Tanaka, H. Kawaguchi, K. Kitagawa, S. Kaneco, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2002, 17, 592-595.
- [76] S. Gschwind, L. Flamigni, J. Koch, O. Borovinskaya, S. Groh, K. Niemax, D. Günther, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2011, 26, 1166-1174.
- [77] I. Strengé, C. Engelhard, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2016, 31, 135-144.
- [78] A. Kéri, I. Kálomista, D. Ungor, Á. Béltéki, E. Csapó, I. Dékány, T. Prohaska, G. Galbács, *Talanta*, 2018, 179, 193-199.
- [79] F. Laborda, E. Bolea, J. Jiménez-Lamana, *Trends Environ. Anal. Chem.*, 2016, 9, 15-23.
- [80] J. Wang, R. S. Lankone, R. B. Reed, D. H. Fairbrother, J. F. Ranville, *NanoImpact*, 2016, 1, 65-72.
- [81] M. D. Montano, B. J. Majestic, A. Jamting, P. K. Westerhoff, J. F. Ranville, *Anal. Chem.*, 2016, 88, 4733-4741.
- [82] M. D. Montano, H. R. Badiei, S. Bazargan, J. F. Ranville, *Environ. Sci. Nano*, 2014, 1, 338-346.
- [83] M. D. Montano, J. W. Olesik, A. G. Barber, K. Challis, J. F. Ranville, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2016, 408, 5053-5074.
- [84] A. Praetorius, A. Gundlach-Graham, E. Goldberg, W. Fabienke, J. Navratilova, A. Gondikas, R. Kaegi, D. Günther, T. Hofmann, F. von der Kammer, *Environ. Sci. Nano*, 2017, 4, 307-314.
- [85] B. Franze, I. Strengé, C. Engelhard, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2012, 27, 1074-1083.
- [86] D. M. Mitrano, A. Barber, A. Bednar, P. Westerhoff, C. P. Higgins, J. F. Ranville, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2012, 27, 1131-1142.
- [87] F. Laborda, J. Jiménez-Lamana, E. Bolea, J. R. Castillo, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2013, 28, 1220-1232.
- [88] K.-S. Ho, K.-O. Lui, K.-H. Lee, W.-T. Chan, *Spectrochim. Acta B*, 2013, 89, 30-39.
- [89] J. Liu, K. E. Murphy, M. R. Winchester, V. A. Hackley, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2017, 409, 6027-6039.

- [90] L. B. Kiss, J. Söderlund, G. A. Niklasson, C. G. Granqvist, *Nanotechnology*, 1999, 10, 25-28.
- [91] A. Bogaerts, M. Aghaei, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2017, 32, 233-261.
- [92] K. Shigeta, H. Traub, U. Panne, A. Okino, L. Rottmann, N. Jakubowski, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2013, 28, 646-656.
- [93] K. Niemax, *Spectrochim. Acta B*, 2012, 76, 65-69.
- [94] K. E. Murphy, A. R. M. Bustos, M. E. Johnson, M. R. Winchester, J. Liu, *Characterization of nanoparticle suspensions using single particle inductively coupled plasma mass spectrometry*, NIST Special Publication 1200-21, 2015
- [95] S. Lee, X. Bi, R. B. Reed, J. F. Ranville, P. Herckes, P. Westerhoff, *Environ. Sci. Technol.*, 2014, 48, 10291-10300.
- [96] D. Mozhayeva, C. Engelhard, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2020, DOI: 10.1039/c9ja00206e
- [97] J. Jiménez-Lamana, J. Wojcieszek, M. Jakubiak, M. Asztemborska, J. Szpunar, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2016, 31, 2321-2329.
- [98] K. Kińska, J. Jiménez-Lamana, J. Kowalska, B. Krasnodębska-Ostręga, J. Szpunar, *Sci. Total Environ.*, 2018, 615, 1078-1085.
- [99] J. Wojcieszek, J. Jiménez-Lamana, K. Bierła, L. Ruzik, M. Asztemborska, M. Jarosz, J. Szpunar, *Sci. Total Environ.*, 2019, 683, 284-292.
- [100] L. Veverková, Š. Hradilová, D. Milde, A. Panáček, J. Skopalová, L. Kvítek, K. Petrželová, R. Zbořil, *Spectrochim. Acta B*, 2014, 102, 7-11.
- [101] B. Kollander, F. Widemo, E. Ågren, E. H. Larsen, K. Loeschner, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2017, 409, 1877-1885.
- [102] K. Ramos, L. Ramos, M. M. Gómez-Gómez, 2017, *Food Chem.*, 2017, 221, 822-828.
- [103] K. N. M. Mahdi, R. J. B. Peters, E. Klumpp, S. Bohme, M. van der Ploeg, C. Ritsema, V. Geissen, *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.*, 2017, 7, 24-33.
- [104] C. Toncelli, K. Mylona, M. Tsapakis, S. A. Pergantis, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2016, 31, 1430-1439.
- [105] J. Vidmar, P. Oprčkal, R. Milačič, A. Mladenovič, J. Ščančar, *Sci. Total Environ.*, 2018, 634, 1259-1268.
- [106] R. J. B. Peters, G. van Bommel, N. B. L. Milani, G. C. T. den Hertog, A. K. Undas, M. van der Lee, H. Bouwmeester, *Sci. Total Environ.*, 2018, 621, 210-218.

- [107] P. Cervantes-Avilés, Y. Huang, A. A. Keller, *Water Res.*, 2019, 166, 115072.
- [108] E. Verleysen, E. V. Doren, N. Waegeneers, P.-J. D. Temmerman, M. A. D. Francisco, J. Mast, *J. Agric. Food Chem.*, 2015, 63, 3570-3578.
- [109] B. Hetzer, A. Burcza, V. Gräf, E. Walz, R. Greiner, *Food Control*, 2017, 80, 113-124.
- [110] S. Candás-Zapico, D. J. Kutscher, M. Montes-Bayón, J. Bettmer, *Talanta*, 2018, 180, 309-315.
- [111] Y. Dan, H. Shi, C. Stephan, X. Liang, *Microchem. J.*, 2015, 122, 119-126.
- [112] A. Mackevica, M. E. Olsson, S. F. Hansen, *J. Hazard. Mater.*, 2017, 322, 270-275.
- [113] M. Correia, T. Uusimäki, A. Philippe, K. Loeschner, *Separations*, 2018, 5, 56.
- [114] D. P. Martin, N. L. Melby, S. M. Jordan, A. J. Bednar, A. J. Kennedy, M. E. Negrete, M. A. Chappell, A. R. Poda, *Chemosphere*, 2016, 162, 222-227.
- [115] R. d. Heringer, J. F. Ranville, *Forensic Sci. Int.*, 2018, 288, e20-e25.
- [116] S. Meyer, A. Lopez-Serrano, H. Mitze, N. Jakubowski, T. Schwerdtle, *Metallomics*, 2018, 10, 73-76.
- [117] Y. Cao, J. Feng, L. Tang, C. Yu, G. Mo, B. Deng, *Talanta*, 2020, 120174.
- [118] F. Aureli, M. D'Amato, A. Raggi, F. Cubadda, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2015, 30, 1266-1273.
- [119] S. Wagner, S. Legros, K. Loeschner, J. Liu, J. Navratilova, R. Grombe, T. P. J. Linsinger, E. H. Larsen, F. von der Kammer, T. Hofmann, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2015, 30, 1286-1296.
- [120] B. Franze, I. Streng, C. Engelhard, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2017, 32, 1481-1489.
- [121] D. Mozhayeva, C. Engelhard, *Anal. Chem.*, 2017, 89, 9767-9774.
- [122] S. A. Pergantis, T. L. Jones-Lepp, E. M. Heithmar, *Anal. Chem.*, 2012, 84, 6454-6462.
- [123] D. Rakcheev, A. Philippe, G. E. Schaumann, *Anal. Chem.*, 2013, 85, 10643-10647.
- [124] K. Proulx, M. Hadioui, K. J. Wilkinson, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2016, 408, 5147-5155.
- [125] E. Bolea-Fernandez, D. Leite, A. Rua-Ibarz, L. Balcaen, M. Aramendia, M. Resano, F. Vanhaecke, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2017, 32, 2140-2152.

- [126] S. Naasz, S. Weigel, O. Borovinskaya, A. Serva, C. Cascio, A. K. Undas, F. C. Simeone, H. J. P. Marvin, R. J. B. Peters, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2018, 33, 835-845.
- [127] N. C. Bigall, T. Härtling, M. Klose, P. Simon, L. M. Eng, A. Eychmüller, *Nano Lett.*, 2008, 8, 4588-4592.
- [128] J. Wang, L. Zhang, Y. Huang, A. Dandapat, L. Dai, G. Zhang, X. Lu, J. Zhang, W. Lai, T. Chen, *Sci. Rep.*, 2017, 7, 1-9.
- [129] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interf. Sci.*, 1968, 26, 62-69.
- [130] P. Dobrowolska, A. Krajewska, M. Gajda-Rączka, B. Bartosewicz, P. Nyga, B. J. Jankiewicz, *Materials*, 2015, 8, 2849-2862.
- [131] R. C. Merrifield, C. Stephan, J. R. Lead, *Talanta*, 2017, 130-134.
- [132] D. Kim, J. Resasco, Y. Yu, A. M. Asiri, P. Yang, *Nat. Commun.*, 2014, 5, 4948.
- [133] D. Madarász, G. Pótári, A. Sági, B. László, C. Csudai, A. Oszkó, Á. Kukovecz, A. Erdőhelyi, Z. Kónya, J. Kiss, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, 15, 15917-15925.
- [134] J. Munoz, R. Montes, J. Bastos-Arrieta, M. Guardingo, F. Busqué, D. Ruíz-Molina, C. Palet, J. García-Orellana, M. Baeza, *Sens. Actuators B Chem.*, 2018, 273, 1807-1815.
- [135] K. Z. Brainina, L. G. Galperin, E. V. Vikulova, *J. Solid State Electrochem.*, 2012, 16, 2357-2363.
- [136] R. M. Rioux, H. Song, J. D. Hoefelmeyer, P. Yang, G. A. Somorjai, *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, 2192-2202.
- [137] J. F. Gómez-Pérez, D. G. Dobó, K. L. Juhász, Z. Kónya, *Catal. Today*, 2017, 284, 37-43.
- [138] P. Mierczynski, K. Vasilev, A. Mierczynska, W. Maniukiewicz, M. I. Szynkowska, T. P. Maniecki, *Appl. Catal. B*, 2016, 185, 281-294.
- [139] L. C. Yung, C. C. Fei, J. S. Mandeep, N. Amin, K. W. Lai, *J. Electron. Imaging*, 2015, 24, 061105.
- [140] S. Amelinckx, D. van Dyck, J. van Landuyt, G. van Tendeloo, *Electron microscopy: principles and fundamentals*, Wiley-VCH, 1. kiadás, 1997
- [141] M. Szekeres, J. Tóth, I. Dékány, *Langmuir*, 2002, 18, 2678-2685.
- [142] M. Kaasalainen, V. Aseyev, E. von Haartman, D. Ş. Karaman, E. Mäkilä, H. Tenhu, *Nanoscale Res. Lett.*, 2017, 12, 74.

- [143] X. Jiao, S. V. Sokolov, E. E. L. Tanner, N. P. Young, R. G. Compton, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, 19, 64-68.
- [144] W. Yu, C. Batchelor-McAuley, Y.-C. Wang, S. Shao, S. M. Fairclough, S. J. Haigh, N. P. Young, R. G. Compton, *Nanoscale*, 2019, 11, 17791-17799.
- [145] N. C. Bell, C. Minelli, J. Tompkins, M. M. Stevens, A. G. Shard, *Langmuir*, 2012, 28, 10860-10872.
- [146] Y. Cai, Y. Chen, X. Hong, Z. Liu, W. Yuan, *Int. J. Nanomed.*, 2013, 8, 1111-20.
- [147] L. M. Anovitz, D. R. Cole, *Rev. Mineral. Geochem.*, 2015, 80, 61-164.
- [148] Z. H. Chen, C. Kim, X-B. Zeng, S. H. Hwang, J. Jang, G. Ungar, *Langmuir*, 2012, 28, 15350-15361.
- [149] V. M. Masalov, N. S. Sukhinina, E. A. Kudrenko, G. A. Emelchenko, *Nanotechnology*, 2011, 22, 275718.
- [150] I. Kálomista, A. Kéri, G. Galbács, *Talanta*, 2017, 172, 147-154.
- [151] W.-W. Lee, W.-T. Chan, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2015, 30, 1245-1254.
- [152] L. A. Rush, M. C. Endres, M. Liezers, J. D. Ward, G. C. Eiden, A. M. Duffin, *Talanta*, 2018, 189, 268-273.
- [153] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, 61, 373-380.
- [154] S. Tadjiki, M. D. Montano, S. Assemi, A. Barber, J. F. Ranville, R. Beckett, *Anal. Chem.*, 2017, 89, 6056-6064.
- [155] D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, 88. kiadás, 2008
- [156] Y. Yuan, L. Chen-Lu, Y. Zhao-Guang, L. Hai-Pu, W. Qiang, *Chin J. Anal. Chem.*, 2014, 42, 1553-1560.
- [157] E. Bolea-Fernandez, D. Leite, A. Rua-Ibarz, T. Liu, G. Woods, M. Aramendia, M. Resano, F. Vanhaecke, *Anal. Chim. Acta*, 2019, 1077, 95-106.
- [158] F. Vanhaecke, R. Dams, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1993, 8, 433-438.
- [159] D. C. Perdian, Stanley J. Bajic, David P. Baldwin, R. S. Houk, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2008, 23, 325-335.
- [160] M. Aghaei, A. Bogaerts, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2016, 31, 631-641.
- [161] G. Grindlay, J. Mora, M. de Loos-Vollebregt, F. Vanhaecke, *Spectrochim. Acta B*, 2013, 86, 42-49.
- [162] G. Grindlay, L. Gras, J. Mora, M. de Loos-Vollebregt, *Spectrochim. Acta B*, 2016, 115, 8-15.
- [163] F. Laborda, E. Bolea, J. Jiménez-Lamana, *Anal. Chem.*, 2014, 86, 2270-2278.
- [164] B. Meermann, V. Nischwitz, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2018, 33, 1432-1468.

- [165] B. Ouyang, S. Xiong, Y. Zhang, B. Liu, J. Li, *Applied Catal. A Gen.*, 2017, 543, 189-195.
- [166] N. S. Tabrizi, Q. Xu, N. M. van der Pers, A. Schmidt-Ott, *J. Nanoparticle Res.*, 2009, 11, 1209-1218.
- [167] N. S. Tabrizi, Q. Xu, N. M. van der Pers, A. Schmidt-Ott, *J. Nanoparticle Res.*, 2010, 12, 247-259.
- [168] J. Feng, N. Ramlawi, G. Biskos, A. Schmidt-Ott, *Aerosol Sci. Technol.*, 2018, 52, 505-514.
- [169] N. S. Tabrizi, M. Ullmann, V. A. Vons, U. Lafont, A. Schmidt-Ott, *J. Nanoparticle Res.*, 2009, 11, 315-332.
- [170] S. Blomberg, J. Gustafson, N. M. Martin, M. E. Messing, K. Deppert, Z. Liu, R. Chang, V. R. Fernandes, A. Borg, H. Grönbeck, E. Lundgren, *Surf. Sci.*, 2013, 616, 186-191.
- [171] C. Preger, C. Bulbucan, B. O. Meuller, L. Ludvigsson, A. Kostanyan, M. Muntwiler, K. Deppert, R. Westerström, M. E. Messing, *J. Phys. Chem. C*, 2019, 123, 16083-16090.
- [172] A. Kohut, G. Galbács, Zs. Márton, Zs. Geretovszky, *Plasma Sources Sci. Technol.*, 2017, 26, 045001.
- [173] A. Kohut, L. Ludvigsson, B. O. Meuller, K. Deppert, M. E. Messing, G. Galbács, Zs. Geretovszky, *Nanotechnology*, 2017, 28, 475603.
- [174] M. Fan, F. J. Lai, H. L. Chou, W. T. Lu, B. J. Hwang, A. G. Brolo, *Chem. Sci.*, 2013, 4, 509-515.
- [175] O. Gutfleisch, M. A. Willard, E. Brück, C. H. Chen, S. G. Sankar, J. P. Liu, *Adv. Mater.*, 2011, 23, 821-842.
- [176] K. A. Gschneidner Jr, V. K. Pecharsky, A. O. Tsokol, *Rep. Prog. Phys.*, 2005, 68, 1479-1539.
- [177] N. A. Frey, S. Peng, K. Cheng, S. Sun, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38, 2532-2542.
- [178] B. G. Shen, J. R. Sun, F. X. Hu, H. W. Zhang, Z. H. Cheng, *Adv. Mater.*, 2009, 21, 4545-4564.
- [179] A. F. Ward, L. F. Marciello, *Anal. Chem.*, 1979, 51, 2264-2272.
- [180] O. Bánhidi, *Hungarian J. Ind. Chem.*, 2012, 40, 9-13.

## 9. Publikációs lista

Magyar Tudományos Művek Tára (MTMT) azonosító: 10058030

### *Az értekezés alapjául szolgáló referált folyóirat közlemények*

1. A. Sápi, **A. Kéri**, I. Kálomista, D. 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  
*Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 32, 996-1003, 2017  
DOI: 10.1039/C7JA00039A **IF: 3,61**
2. **A. Kéri**, I. Kálomista, D. Ungor, Á. Béltéki, 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 **IF: 4,92**
3. J. Feng, R. Geutjens, N. V. Thang, J. Li, X. Guo, **A. Kéri**, S. Basak, G. Galbács, G. Biskos, H. Nirschl, H. W. Zandbergen, E. Brück, A. Schmidt-Ott: Magnetic phase transition in spark-produced ternary LaFeSi nanoalloys  
*ACS Applied Materials & Interfaces*, 10, 6073-6078, 2018  
DOI: 10.1021/acsami.7b15441 **IF: 8,46**
4. **A. Kéri**, A. Sápi, D. Ungor, D. Sebők, E. Csapó, Z. Kónya, G. Galbács: Porosity determination of nano- and sub-micron particles by single particle inductively coupled plasma mass spectrometry  
*Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2020, nyomdában  
DOI: <https://doi.org/10.1039/D0JA00020E> **IF (2018): 3,65**

5. A. Kohut, **A. Kéri**, V. Horváth, J. Kopniczky, T. Ajtai, B. Hopp, G. Galbács, Zs. Geretovszky: Facile and versatile fabrication of SERS-active Au/Ag substrates for Raman sensing by spark discharge nanoparticle generation  
*Applied Surface Science*, 2020, közlésre benyújtva

**ΣIF: 20,64**



***Az értekezés témájához kapcsolódó további referált folyóirat közlemények***

6. 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  
*Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 31, 1112-1122, 2016  
**IF: 3,38**
  
7. I. Kálomista, **A. Kéri**, G. Galbács: Optimization of plasma sampling depth and aerosol gas flow rates for single particle inductively coupled plasma mass spectrometry analysis  
*Talanta*, 172, 147-154, 2017  
**IF: 4,24**
  
8. 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  
*Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 32, 2455-2462, 2017  
**IF: 3,61**
  
9. M. Mészáros, G. Porkoláb, L. Kiss, A.-M. Pilbat, Z. Kóta, Z. Kupihár, **A. Kéri**, G. Galbács, L. Siklós, A. Tóth, L. Fülöp, M. Csete, Á. Sipos, P. Hülper, P. Sipos, T. Páli, G. Rákhely, P. Szabó-Révész, M. A. Deli, Sz. Veszélka: Niosomes decorated with dual ligands targeting brain endothelial transporters increase cargo penetration across the blood-brain barrier  
*European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 123, 228–240, 2018  
**IF: 3,53**
  
10. A. Sápi, Gy. Halasi, A. Grósz, J. Kiss, **A. Kéri**, G. Ballai, G. Galbács, Á. Kukovecz, Z. Kónya: Designed Pt promoted 3D mesoporous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalyst in CO<sub>2</sub> hydrogenation  
*Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 19, 436-441, 2019  
**IF (2018): 1,09**

11. M. Mohl, Á. Dombóvári, M. Szabó, T. Järvinen, O. Pitkänen, A. Sági, K. L. Juhász, **A. Kéri**, G. Galbács, Á. Kukovecz, Z. Kónya, K. Kordas: Size-dependent H<sub>2</sub> sensing over supported Pt nanoparticles

*Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 19, 459-464, 2019

**IF (2018): 1,09**

12. K. Bodó, Y. Hayashi, G. Gerencsér, Z. László, **A. Kéri**, G. Galbács, E. Telek, M. Mészáros, M. A. Deli, G. Tolnai, B. Kokhanyuk, P. Németh, P. Engelmann: Species-specific sensitivity towards noble metal nanoparticles: a multiparameter in vitro study of OECD standard soil sentinels

*Environmental Science: Nano*, közlésre benyújtva

#### ***További referált folyóirat közlemények***

13. G. Galbács, **A. Kéri**, I. Kálomista, É. Széles-Kovács, I. B. Gornushkin: Deuterium analysis by inductively coupled plasma mass spectrometry using polyatomic species: An experimental study supported by plasma chemistry modeling

*Analytica Chimica Acta*, 1104, 28-37, 2020

**IF (2018): 5,26**

14. H. A. H. Abd Elhameed, B. Hajdu, A. Jancsó, **A. Kéri**, G. Galbács, É. Hunyadi-Gyulyás, B. Gyurcsik: Modulation of the catalytic activity of a metallonuclease by tagging with oligohistidine

*Journal of Inorganic Biochemistry*, 206, 111013, 2020

**IF (2018): 3,22**

**ΣΣIF: 46,06**

## 10. Köszönetnyilvánítás

Köszönöm témavezetőmnek, Prof. Dr. Galbács Gábornak, hogy lehetőséget biztosított, hogy a doktori kutatásaimhoz tartozó tevékenységem a kutatócsoportjában végezzem. Hálával tartozom neki a bizalomért és a témavezetésemre szánt rengeteg időért és energiáért; ennek köszönhetően színvonalas kutatómunkát és publikációs tevékenységet tudtam végezni.

Köszönet illeti témavezetőmön kívül kutatócsoportom minden korábbi és jelenlegi tagját, akivel együtt dolgoztam, kifejezetten Dr. Kálomista Ildikót, Béltéki Ádámot, Palásti Dávidot és Janovszky Patrickot, akiknek köszönhetően munkámat oldott és motiváló légkörben folytathattam. Ezúton szeretném kifejezni hálámat a tanszékünkön dolgozó minden további kollégának is, akik szakmai fejlődésemhez szintén önzetlenül és aktívan hozzájárultak.

Köszönettel tartozom együttműködő partnereinknek, különösképpen Dr. Sági Andrásnak, Janóné Dr. Ungor Dittának, Juhászné Dr. Csapó Editnek, Villy Lajos Péternek, Dr. Kohut Attilának, Dr. Geretovszky Zsoltnak, Dr. Sebők Dánielnek, Dr. Deli Máriának, Prof. Dr. Andreas Schmidt-Otnak és Prof. Dr. Thomas Prohaskának, akik kutatásaim számára nanorészecskéket vagy mérési lehetőségeket biztosítottak.

Hálásan köszönöm szüleimnek, családomnak és barátaimnak a hosszú évek alatt mutatott, töretlen támogatását. Külön köszönettel tartozom menyasszonyomnak, Orosz Tímeának, aki nyugodt és boldog otthoni légkört biztosított számomra doktorandusz éveim alatt és hogy minden helyzetben számíthatok rá.