

Doktori (Ph.D.) értekezés tézisei

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

KÉRI ALBERT

Témavezető:
Prof. Dr. Galbács Gábor
egyetemi tanár



**Kémia Doktori Iskola
Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék
Természettudományi és Informatikai Kar
Szegedi Tudományegyetem**

2020

1. BEVEZETÉS

Az elmúlt évtizedek egyik leggyorsabban fejlődő és legnagyobb hatású tudományterülete a nanotechnológia. A nanorészecskék mérete, méreteloszlása, alakja, összetétele, porozitása stb. nagy hatással van alkalmazhatóságukra, ezért ezen paraméterek pontos hangolása, illetve karakterizálása fontos feladat.

A nanorészecskék tanulmányozására többféle módszer használatos. Fontos kiemelni, hogy nem létezik egy univerzális módszer, amivel minden részecskejellemző meghatározható, ezért a vizsgálatokhoz többféle karakterizáló módszer kombinálása szükséges. A mérések kalibrációja és validálása gyakran nehézkes (ennek egyik oka a nanorészecske standardek korlátozott rendelkezésre állása), ezért 10-20%-os pontosságnál és relatív hibánál sokszor nem várható el jobb analitikai teljesítmény. 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 az egyik leggyakrabban alkalmazott analitikai módszer az induktív csatolású plazma tömegspektrometria (ICP-MS). Az ICP-MS készülékek nagyon alacsony, akár attogrammos tartományt elérő kimutatási határainak köszönhetően a nanoanyagok nemcsak fő- és mellékkomponensei, de akár nyomnyi szennyezései is vizsgálhatóak. Az ICP-MS módszer a mátrixhatásokra kevésbé érzékeny, ezért kiemelten alkalmas nanorészecskék biológiai közegben való mérésére, amely például a nanotoxikológiai kutatások területén igen kedvező.

Az egyik legújabb technikát ezen a területen a kolloidális rendszerek individuális nano- és mikrorészecskéinek vizsgálatára kifejlesztett

egyrészecskés ICP-MS (single particle ICP-MS, spICP-MS) jelenti. A technikával a szuszpendált részecskék elem- és izotópösszetételén túl azok mérete, méreteloszlása, számkoncentrációja is közvetlenül meghatározható, sőt akár szerkezeti vagy a részecskék alakjával kapcsolatos információk is nyerhetők. Az spICP-MS az utóbbi évtizedben egyre nagyobb népszerűségnek örvend az irodalomban, a technika főbb kutatási irányai a jelképzés, a kalibráció és alkalmazási lehetőségek tanulmányozása.

Lézer és plazma spektroszkópiai 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 optimalálásával foglalkozott egykomponensű (főként fém) részecskék esetére koncentrálva. Saját kutatómunkám során az összetett (többkomponensű és pórusos) részecskék spICP-MS analizisére fókuszáltam, illetve fejlesztettem ki további új, ICP-MS alapú módszereket.

2. 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 jelprofilok jellegzetességeinek vizsgálata is. Terveim része volt a kidolgozott új analitikai eljárások teljesítőképességének felmérése és más, alternatív vizsgáló módszerekkel (pl. SEM-EDX, TEM, XPS, SAXS stb.) való alapos összehasonlítása. A kísérletek során vizes közegben diszpergált és stabilizált nanorészecskéket alkalmaztam, 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 célom volt a diszpergált részecskék feloldásával, illetve közvetlen beporlasztásával történő, oldatos üzemmódú ICP-MS alapú összetétel meghatározási módszerek kidolgozása, továbbá teljesítőképességük összehasonlítása egymással, valamint az spICP-MS technikával.

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 katalizátorok és biológiai anyagok vizsgálatára is.

3. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

Kutatásaim során a következő új tudományos eredményeket értem el (a szögletes zárójelben megadott számok a kapcsolódó közleményeket azonosítják):

- 1.) Egyrészecskés ICP-MS (spICP-MS) analitikai módszert fejlesztettem ki vizes közegben diszpergált, kétkomponensű (Au, Ag, Pt és Si elemekből álló), többféle szerkezetű (ötvözet, mag-héj, kompozit) nanorészecskék elemösszetételének pontos meghatározására. A módszer teljesítőképességét részletesen összehasonlítottam más vizsgálati eljárásokéval (pl. XPS, SEM-EDX, geometriai alapú TEM) is. Megállapítottam, hogy standard részecskékkel megvalósított méretkalibráció alkalmazásával, a kísérleti paraméterek optimalása 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 összemérhetőek, hanem a legtöbb esetben jobbak is, mint az alternatív mérési eljárások hasonló adatai [1, 2].
- 2.) Új, spICP-MS alapú analitikai módszert dolgoztam ki nanorészecskék és szubmikronos részecskék porozitásának meghatározására. A módszer alkalmazhatóságát többféle szerkezetű, összetételű és méretű (Au-Ag mag-héj, üreges Au, mezopórusos SiO₂) részecskék vizsgálatával bizonyítottam. Az elért relatív pontosság és precizitás minden esetben 1-4% értékűnek bizonyult, ami az alternatív eljárások (pl. gázadszorpció, kisszögű röntgenszórás) 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. A módszer lehetőséget nyújt a részecskék sűrűségének meghatározására is [3].

- 3.) Rámutattam a diszpergált részecskék feloldásával vagy közvetlen beporlasztásával történő, oldatos üzemmódú ICP-MS összetétel-meghatározási módszerek alkalmazhatóságának korlátjaira. Többféle (pl. Au-Ag, Pt/SiO₂) nanorészecske vizsgálata révén bizonyítottam, hogy ezek az analitikai megközelítésmódok csak abban az esetben adnak pontos eredményt, ha a diszperzió mintában számottevő oldottanyagtartalom jelenléte kizárható, illetve közvetlen beporlasztásnál ellenőrző időfüggő ICP-MS mérések révén meggyőződünk arról, hogy a diszperzió hígítása megfelel a detektor dinamikus tartományának [1, 2].
- 4.) Részletesen tanulmányoztam a kétkomponensű, összetett nanorészecskék mérésének esetére vonatkozóan az spICP-MS technika analitikai teljesítőképességének optimalására alkalmas kísérleti paraméterek hatását normál és nagy időfelbontású ICP-MS készülékek alkalmazásával. Többek között vizsgáltam az ütközési cella hélium gázáramlási sebessége és a stabilizálószer hatását a mérhető analitikai

jelekre és a részecskékhez tartozó ionfelhő áthaladási idejére, a plazma mintavételi mélység hatását a méretkimutatási határokra, továbbá azt, hogyan alkalmazhatók az időfüggő mérési adatok a részecskék összetételének igazolására. Megállapítottam például, hogy tömör SiO₂ részecskék mérésénél a méret szerinti kimutatási határ 306 nm-ről 232 nm-re, Au-Ag (1:1 molarányú) kétfémes részecskék esetén 39 nm-ről 31 nm-re javítható [2, 3].

- 5.) A mintaelőkészítést is magában foglaló ICP-MS alapú vizsgáló eljárást fejlesztettem ki és sikeresen alkalmaztam szikrakisülési nanorészecske generátorban előállított összetett nanorészecskék kvantitatív összetételének vizsgálatára, nyomon követésére. Ezen mérések lehetőséget adnak a generátor kísérleti paramétereinek az összetétel finomhangolását célzó optimalására és a lejátszódó folyamatok értelmezésére. A vizsgálati eljárás analitikai alkalmazhatóságát üvegszálalás filtereken gyűjtött többféle, Au, Ag, Co, W, La, Fe, Si, tartalmú, két- és háromkomponensű nanorészecskék sikeres mérésével demonstráltam [4, 5].

4. PUBLIKÁCIÓS LISTA

Magyar Tudományos Művek Tára (MTMT) azonosító: 10058030

Az értekezés alapjául szolgáló referált folyóirat közlemények

- [1] A. Sági, **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. Bélteki, 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] **A. Kéri**, A. Sági, 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**
- [4] 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**

- [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

Σ IF: 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. Veszelka: 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. Sági, Gy. Halasi, A. Grósz, J. Kiss, **A. Kéri**, G. Ballai, G. Galbács, Á. Kukovecz, Z. Kónya: Designed Pt promoted 3D mesoporous Co₃O₄ catalyst in CO₂ 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 H₂ 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, 2020, 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-Gulyás, B. Gyuresik: Modulation of the catalytic activity of a metallonuclease by tagging with oligohistidine
Journal of Inorganic Biochemistry, 206, 111013, 2020

IF (2018): 3,22

ΣΣ IF: 46,06

Az értekezés témájához kapcsolódó konferencia publikációk

1. I. Kálomista, **A. Kéri**, G. Galbács: The effect of the plasma sampling depth and the flow rate of the aerosol dilution gas on the performance of single particle inductively coupled plasma mass spectrometry (spICP-MS) measurements
21st International Symposium on Analytical and Environmental Problems, Szeged, 2015
2. I. Kálomista, **A. Kéri**, G. Galbács: Optimization of ICP-MS instrumental parameters for single nanoparticle analysis
European Symposium on Atomic Spectrometry, Eger, 2016

3. I. Kálomista, **A. Kéri**, Á. Szamosvölgyi, D. Dobó, L. K. Juhász, A. Sági, G. Galbács, Á. Kukovecz, Z. Kónya: Optimization of SP-ICP-MS instrumental parameters for the measurement of surface modified nanoparticles
7th Szeged International Workshop on Advances in Nanoscience, Szeged, 2016
4. **A. Kéri**, I. Kálomista, Á. Szamosvölgyi, D. Dobó, L. K. Juhász, A. Sági, G. Galbács, Á. Kukovecz, Z. Kónya: Investigation of Pt/SiO₂ nanoparticles by solution and single particle mode ICP-MS
22nd International Symposium on Analytical and Environmental Problems, Szeged, 2016
5. **A. Kéri**, I. Kálomista, D. Dobó, L. K. Juhász, A. Sági, G. Galbács: A comparison of the performance of spICP-MS with TEM, SEM-EDX, XPS and solution mode ICP-MS used for the investigation of surface-modified oxide nanoparticles
European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry, Sankt Anton, Ausztria, 2017
6. I. Kálomista, **A. Kéri**, D. Ungor, E. Csapó, I. Dékány, T. Prohaska, G. Galbács: Extending the applicability of the Single Particle ICP-MS technique to the investigation of nanorods and nanoalloys
Colloquium Spectroscopicum Internationale XL, Pisa, Olaszország, 2017
7. I. Kálomista, **A. Kéri**, Á. Béltéki, G. Galbács: Nanorészecskék vizsgálata individuális részecske ICP-MS módszerrel
60. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés, Debrecen, 2017

8. D. Fuderer, T. Dudás, **A. Kéri**, I. Pfeiffer, G. Galbács: Investigation of the chemical durability and effectiveness of textile products with silver coating
23rd International Symposium on Analytical and Environmental Problems, Szeged, 2017
9. **A. Kéri**, I. Kálomista, D. Ungor, Á. Béltéki, E. Csapó, I. Dékány, T. Prohaska, G. Galbács: Feasibility study of spICP-MS for the determination of the structure and composition of bimetallic nanoparticles
23rd International Symposium on Analytical and Environmental Problems, Szeged, 2017
10. B. Henrik, **A. Kéri**, A. Kohut, L. P. Villy, Á. Béltéki, Zs. Geretovszky, G. Galbács: Study of the composition and size distribution of gold-containing bimetallic nanoparticles synthesized in a spark discharge generator
24th International Symposium on Analytical and Environmental Problems, Szeged, 2018
11. K. Bodó, G. Gerencsér, **A. Kéri**, G. Galbács, E. Telek, M. Mészáros, G. Tolnai, B. Kokhanyuk, P. Németh, P. Engelmann: Unravelling the hazards of metal nanomaterials: comparative observations on invertebrate phagocytes
47th Annual Meeting of the Hungarian Society for Immunology, Bükfürdő, 2018
12. **A. Kéri**, A. Kohut, D. Ungor, Zs. Geretovszky, E. Csapó, G. Galbács: Quantitative ICP-MS analysis of nanoparticles synthesized by physical and chemical methods
XVI Hungarian - Italian Symposium on Spectrochemistry, Budapest, 2018

13. **A. Kéri**, H. Bali, L. P. Villy, A. Kohut, T. Ajtai, Z. Bozóki, Zs. Geretovszky, G. Galbács: Composition and morphology analysis of bimetallic nanoparticles generated in a spark discharge plasma
European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry, Pau, Franciaország, 2019
14. **A. Kéri**, I. Kálomista, A. Sági, D. Ungor, E. Csapó, T. Prohaska, G. Galbács: Analytical method development for nanoparticle characterization by spICP-MS: beyond monometallic spherical particles
European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry, Pau, Franciaország, 2019
15. D. Palásti, **A. Kéri**, L. P. Villy, T. Biro, Á. Bélteki, B. Leits, P. Janovszky, A. Kohut, É. Kovács-Széles, Zs. Geretovszky, Z. Galbács, G. Galbács: Nanoparticle analysis by LIBS and ICP-MS in industrial and environmental samples
10th Euro-Mediterranean Symposium on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, Brno, Csehország, 2019
16. L. P. Villy, A. Kohut, **A. Kéri**, Á. Bélteki, G. Galbács, Zs. Geretovszky: Kétkomponensű nanorészecskék előállítása és összetételük változtatása szikrakisüléssel nanorészecske generátorban
XIV. Magyar Aeroszol Konferencia, Visegrád, 2019
17. D. Palásti, **A. Kéri**, L. P. Villy, T. Biro, Á. Bélteki, B. Leits, P. Janovszky, A. Kohut, Z. Galbács, É. Kovács-Széles, Zs. Geretovszky, G. Galbács: Assessment of the usefulness of LIBS and ICP-MS for the characterization of nanoparticles in industrial and environmental samples
25th International Symposium on Analytical and Environmental Problems, Szeged, 2019

18. K. Bodó, Y. Hayashi, Z. László, G. Gerencsér, **A. Kéri**, G. Galbács, E. Telek, M. Mészáros, B. Kokhanyuk, M. A. Deli, P. Németh, P. Engelmann: Evolúciósan konzervált stressz és immuntoxikológiai folyamatok: ezüst és arany nanopartikulumok in vitro kölcsönhatásának vizsgálata gerinctelen immunsejteken
TOX'2019 Tudományos Konferencia, Szeged, 2019
19. **A. Kéri**, A. Sági, D. Sebők, D. Ungor, E. Csapó, G. Galbács: Nanorészecskék porozításának és sűrűségének vizsgálata spICP-MS technikával
62. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés, Balatonszárszó, 2019

További konferencia publikációk

20. **A. Kéri**, L. Zs. Kiss, Zs. László: Investigation of membrane separation combined with UV radiation and heterogeneous photocatalysis
International Conference on Science and Technique based on Applied and Fundamental Research, Szeged, 2014
21. **A. Kéri**, L. Zs. Kiss, Zs. László: Investigation of membrane separation combined with UV radiation and heterogeneous photocatalysis
Student's Scientific Symposium, Hunedoara, Románia, 2015
22. J. Balázs, Gy. Pálfi, I. Szikossy, Á. Braun, **A. Kéri**, G. Galbács: LA-ICP-MS examination of mummy hair strands from the archeological artifacts found in the Dominican Church in Vác, Hungary
Colloquium Spectroscopicum Internationale XL, Pisa, Olaszország, 2017

23. P. Janovszky, **A. Kéri**, L. Brunnbauer, A. Limbeck, G. Galbács:
Quantitative multielemental mapping of biological samples by laser-
induced breakdown spectroscopy: a case study of pig tissues
European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry, Pau,
Franciaország, 2019