



SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM

Természettudományi és Informatikai Kar

Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

Pályamunka

Az SP-ICP-MS analitikai módszer kidolgozása

vas(III)-oxid nanorészecskék vizsgálatára

Készítette:

Kálomista Ildikó

Vegyész Msc. II. évfolyam

Témavezető:

Dr. Galbács Gábor

Szeged

2014

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés és célkitűzés	4
2. Irodalmi áttekintés	5
2.1. Nanorészecskék szerepe a hétköznapiakban, kockázatok	5
2.2. Az induktív csatolású plazma tömegspektrometria	7
2.2.1. Vas tartalmú minták ICP-MS mérésének nehézségei	8
2.3. Nano- és mikrorészecskék vizsgálata SP-ICP-MS módszerrel	9
2.3.1. Az egyedi részecske által szolgáltatott detektorjel	9
2.4. Vas-oxid típusú nanorészecskék szintézise	12
2.5. Módszerek vas-oxid nanoszolok stabilizálására	13
2.6. Kalcium ionok és vas-oxid nanorészecskék kapcsolata	15
3. Kísérleti rész	16
3.1. Felhasznált műszerek és anyagok	16
3.2. Az SP-ICP-MS módszer alkalmazhatóságának kritériumai	17
3.2.1. A minta bejuttatása a műszerbe és útja a plazmában	17
3.2.2. A mérés pontossága és az eredmények kiértékelése	19
3.2.3. Az integrációs idő és a részecske koncentráció viszonya	20
3.2.4. Részecske koncentráció változtatásának hatása a mérésre	21
3.2.5. Részecskeméret kimutatási határ	21
3.2.6. Eredmények helyes prezentálása	22
3.2.7. Nanoszol keverék vizsgálata	23
3.3. Vas(III)-oxid nanorészecskék mérése SP-ICP-MS módszerrel	24

3.3.1. Hematit szol stabilitásának biztosítása és bizonyítása	24
3.3.2. Vastartalmú nanorészecskék SP-ICP-MS mérését zavaró izobár hatások	26
3.3.3. Ütközési cella hatása hematit nanoszol mérése esetén	28
3.3.3.1. Zavaró hatások csökkentése hígítósos módszer alkalmazásával	30
3.3.3.2. Részecskeméret kalibráció vas(III)-oxid nanorészecskékre	31
3.4. Mérések ismételhetősége	32
4. Összefoglalás	33
5. Irodalmi hivatkozások	34

1. Bevezetés és célkitűzés

Nanorészecskék jellemző paramétereinek (pl. részecskeméret, alak, szerkezet, elemi összetétel, számkoncentráció, stb.) gyors és egyidejű meghatározása komoly feladatot jelent, amely végrehajtása általában csak többféle módszer együttes használatával lehetséges. Az elterjedt vizsgálati módszerek közé tartozik például a dinamikus fényszórás mérés, az ultramikroszkópiás képalkotó eljárások, pl. pásztázó elektron mikroszkópia (SEM), transzmissziós elektron mikroszkópia (TEM), a pásztázó alagút mikroszkópia (STM), valamint az atomerő mikroszkópia (AFM). Ezek a módszerek széleskörű információt szolgáltatnak a részecskék méretéről, morfológiájáról, azonban alkalmazásuk technikai nehézségekbe ütközik egyes nanorészecske előállítási eljárások esetén és az elemösszetétel meghatározásához (ellenőrzéséhez) pedig kiegészítő technikák alkalmazása is szükséges.

Az egyik alternatív, elsősorban folyadék fázisban diszpergeált nanorészecskék vizsgálatára alkalmas korszerű, és az elmúlt években egyre inkább terjedőben lévő módszer az ún. Single Particle Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (SP-ICP-MS). Ez a módszer az induktív csatolású plazma tömegspektroszkópia attogramm nagyságrendű abszolút kimutatási határait kihasználva egyszerre alkalmas a nanorészecskék méreteloszlásának, koncentrációjának és összetételének meghatározására. Az irodalomban ezen módszer alkalmazásával - elsősorban arany illetve ezüst nanoszolok vizsgálatával – foglalkozó tanulmányokból eddig tucatnyi közlemény lelhető fel [1-9]. A vezető ICP-MS készülégyártók (pl. Agilent, Perkin-Elmer) is felismerték az SP-ICP-MS módszerben rejlő lehetőségeket, amit az is jelez, hogy az elmúlt évben megjelentek az első, gyártói alkalmazási útmutatók (Application Note-ok) is [10, 11].

Munkám elsődleges célja az volt, hogy tanulmányozzam az SP-ICP-MS módszer alkalmazási lehetőségeit Fe(III)-oxid (hematit) részecskék vizsgálata esetében, amely részecskék mérése tömegspektroszkópiai szempontból kihívást jelent. Optimáltam a mérési körülményeket, felmértem a módszer sikeres alkalmazását veszélyeztető spektrális zavaró hatásokat, és javaslatot dolgoztam ki a zavaró hatások csökkentésére. Meghatároztam néhány fontosabb analitikai mérőszám értékét is a módszer teljesítőképességének jellemzése céljából (pl. részecskeméret kimutatási határ, ismételhetőség, stb.). A mérési paraméterek hatását standard arany nanoszolokkal folytatott kísérleteken mutatom be.

2. Irodalmi áttekintés

2.1. Nanorészecskék szerepe a hétköznapi életben, kockázatok

A nanotechnológia nem új találmány, hiszen már 4000 éve használjuk, de tudatosan csak körülbelül két évtizede figyelt fel rá a világ. Az ókorban ólomvegyületekkel hajfestési technológiát, szénrel és foszforvegyületekkel pedig a híres damaszkuszi acél készítését alapozták nanotechnológiára. Az elmúlt évtizedekben exponenciálisan nőtt a nanorészecskék alkalmazása az élet számos területén, a terület napjaink egyik legdinamikusabban fejlődő tudományágává nőtte ki magát. Gyors ütemű fejlődéséhez a számítástechnika és a humán gyógyászat jelenti a legnagyobb húzóerőt. A nanostrukturált anyagok változatos alkalmazását az teszi lehetővé, hogy az egyes anyagok nanoméretben más tulajdonságokkal rendelkeznek, mint a makroméretben. A nanorészecskék felület/térfogat aránya jóval nagyobb, ezért kémiai reakcióképességük is emelkedett. Számos fizikai tulajdonság is részecskeméret függvénye.

Orvostudományban alkalmazott 1-100 nm-es nagyságú részecskék egészségügyi eszközként illetve modern terápiás eljárások alapjaként is szolgálhatnak. Hatóanyagok szállítására is kiválóan alkalmasak, de felhasználásukra számos további lehetőség elképzelhető. Ilyenek lehetnek a csontba ültethető implantátumok, amelyek fokozzák a csontújráképződés mértékét, ezüst nanobevonatok antibakteriális réteggé fertőzések megelőzésére, ezüst nanokolloidok az égési sebek kezelésére. Fejlesztés alatt állnak a nanorészecskéket tartalmazó bőrgyógyászati készítmények, valamint a tumorspecifikus terápiás módszerek is. Az egészségügyben használatosak színezőként és kontrasztanyagként egyaránt. Mellékhatásaik még nem ismertek pontosan, ezek feltérképezése a jövő fontos feladata.

Merevlemezek és CD olvasók olvasófejében, telekommunikációban és szenzorikában egyaránt használt QD (quantum dot) lézerdiodák nanoméretű kvantumpöttyök segítségével biztosítják az eszközök alacsony fogyasztását, kis méretét, (gyártási) hangolhatóságát, stb.

Ma már a kozmetikai termékek java is tartalmaz nanorészecskéket, melynek mennyiségi aránya akár a 10%-ot is elérheti. Így például krémek fényvédő tulajdonságának fokozására, a háztartásban öntisztuló felületek (lótusz effektus) kialakítására használják a nanorészecskéket. Élelmiszerek csomagolásának adalékaként jelezhetik az étel romlottságát,

élelmiszerkészítő gyártósorok bevonataként tisztább és biztonságosabb termékek elkészítését teszik lehetővé. Lehetőség van íz-és aromakomponensek, vitaminok és hasznos tápanyagok nanokapszulákba zárására is.

A bevonatok színezése arany és más fém nanorészecskékkel, fénycsőekben fényporokból gerjeszthető réteg kialakítása foszforeszkáló részecskékkel szintén elterjedt eljárás. Arannyal a fotocellák vékonyrétegeinek abszorpciós tulajdonságai is javíthatók, míg ezüst nanorészecskékkel steril kórházi eszközök felületét kezelik, a textiliparban antibakteriális zoknikat, polimer alapú részecskékkel pedig tűzálló szöveteket készítenek. A nanorészecskék ipari alkalmazásainak sora még hosszan folytatható.

Környezeti szempontból leginkább vizsgált rendszerek a nanodiszperziók. A legtöbb alkalmazás igényli a részecskék nagyfokú homogenitását, stabilitását illetve diszperzitását. A felmerülő nagyszámú bizonytalanság miatt, használatuk nagy körültekintést igényel. Szerkezeti információk mellett ismernünk kell a nanorészecskék funkcionalitását, valamint a biológiai aktivitását is a vizes közegben. A fent tárgyalt alkalmazási példák többsége a nanorészecskéket diszperzió formájában igényli. Akármilyen közegben is legyenek jelen a nanorészecskék, előbb-utóbb kikerülnek a környezetbe, belekerülnek a szennyvízbe, talajvízbe, majd az élő szervezetekbe.

Különös problémát jelent, hogy a szennyvíztisztítók nem képesek maradéktalanul eltávolítani a nanorészecskéket. Még agglomerációt elősegítő adalékok jelentős koncentrációja mellett (100 ppm) alkalmazása esetén is a részecskék 6%-a átjut a tisztított vízbe [12]. Ha kisebb az eredeti koncentráció, akkor az átjutó részecskék mennyisége várhatóan még több. Eleveniszapos eljárás esetén a lebontást végző baktériumok felületén egy részük képes megkötődni, így az iszappal együtt eltávolíthatók. Az általuk termelt szappanszerű anyag elősegíti a további ülepedésüket. Ennek ellenére is nagy számban kerülnek ki a környezetbe és az élő szervezetekbe jutva nem várt hatásokat okozhatnak. Az antibakteriális hatással rendelkező nanorészecskék, mint például az ezüst nanorészecskék, a természetes lebontást végző baktériumokat is elpusztítják.

Napjainkra sem vagyunk teljesen tisztában a nanorészecskék használatának kockázatával, ennek ellenére a kutatók újabb és újabb innovatív megoldásokat, alkalmazásokat dolgoznak ki. Kellő óvatossággal lenne jó kezelni a kérdést, hiszen eddig is találkoztak az élő szervezetek nanorészecskékkel (pl. vulkáni tevékenységből, erdőtüzekből,

repülőgépek égéstermékéből, égető erőművekből is kikerültek) de nem ilyen nagy mennyiségben.

Tulajdonságaik feltérképezésére párhuzamosan vizsgálják az eredeti és a nanorészecskékkel módosított rendszereket, következtetéseket vonnak le a fizikai formájuk és a kémiai reaktivitásuk változásáról, valamint a biológiai aktivitásukról [13]. Ezekből biológiai modelleket készítenek, komplexitásukat időről időre növelik. A membrán modellek jól leírják a nanorészecske és a sejtmembrán közötti kölcsönhatást, így egészségügyi szempontból is információk nyerhetők. Fontos szempont ezen a területen is a kockázat-hasznosság elve. A környezeti hatás és a biológiai aktivitás közvetlenül függ a részecske szerkezetétől és funkcionalitásától. Ezen összefüggések ismeretében fejleszthetők ki a prediktív modellek, amelyek segítségével az egyes nanorészecskék felhasználása ellenőrizhető. Több fémoxid biológiai aktivitását vizsgálták már, ebből az derült ki, hogy a legártalmatlanabb a vas-oxid részecske, amely nem okozott károsodást az örökítőanyagban, míg cink-oxid esetén kis mértékben lettek rosszabbak a klinikai eredmények. A szén nanocsövek és a fényvédőként alkalmazott titán-dioxid masszívabb DNS károsodást okozott, és a réz-oxid is egyértelműen károsnak bizonyult.

2.2. Az induktív csatolású plazma tömegspektrometria

Az induktív csatolású plazma (ICP) robosztus, nagy hatékonyságú atomizáló és gerjesztő forrás, amely előnyös jellemzőit az induktív csatolású plazma atomemissziós spektrometria (ICP-AES) már régóta kihasználja az elemanalitikában. Az ICP plazma elemi ionforrásként is kiválóan használható.

Az induktív csatolású tömegspektroszkópia (ICP-MS) az elemi izotópok meghatározását szolgáló sokoldalú tömegspektrometriás mérés technika, amelyben egy induktív csatolású plazma tölti be az ionforrás szerepét. Az ICP-MS műszerek igen nagy érzékenységgel (ng/L alatti kimutatási határok), széles dinamikus tartománnyal (8-9 nagyságrend) és gyors tranziens jelek mérésének képességével (kb. 100 μ s vagy jobb időfelbontás) jellemezhető spektroanalitikai műszerek, amelyek a periódusos rendszer minden izotópjának meghatározására alkalmasak [14].

A tömeganalizátor a mérendő komponenseket tömeg/töltés viszonyuk alapján szeparálja, ezért egyes elemek/izotópok mérését egyes esetekben megnehezítik azok az

izobár specieszek, amelyek más elemek izotópjaitól, kétszeres töltésű ionoktól, oxidképződéstől, vagy a plazmában az elemek rekombinációja révén keletkező többatomos ionoktól (poliatomos adduktumok) származnak. Ezen zavaró hatások kiküszöbölésére a korszerű ICP-MS spektrométerek ütközési vagy reakciócella egységet alkalmaznak. Az inert gázt (pl. He) alkalmazó ütközési cella működésének alapelve az, hogy a cellán áthaladó poliatomos adduktumok nagyobb mérete miatt a mérendő ionnál gyakrabban ütköznek az ütközési gázzal, miáltal kinetikus energiájuk jelentősen lecsökken. A cella kilépő oldalán potenciálgát alkalmazása révén kinetikus energia diszkrimináció valósul meg, ami a mérendő ionok átjutását preferálja. Az ütközési cellák univerzálisan alkalmazható, hosszú élettartamú, könnyen használható, gyors konstrukciók. A reakciócellák ezzel szemben reaktív gázt használnak (pl. ammónia, oxigén, hidrogén), a lejátszódó reakciók eredményeképpen az ionok tömege megváltozik; a zavaró és mérendő ionoké más mértékben, így elválaszthatóvá válnak. Jól megválasztott reakciókkal igen hatékony zavaró hatás eltávolítás érhető el, a reakciócellák használata azonban nehézkes, élettartamuk rövidebb. Mind az ütközési, mind a reakciócellák jelentősen lecsökkentik azonban az érzékenységet.

2.2.1. Vastartalmú minták ICP-MS mérésének nehézségei

A vasnak három stabil izotópjja ismert: ^{54}Fe (5,82%), ^{56}Fe (91,66%), ^{57}Fe (2,19%). A vas (izotópok) mérése ICP-MS spektrometriában számos, a mátrixtól függő, izobár interferenciával terhelt [15], amelyek közül az alábbi táblázat mutatja be a fontosabbakat. A messze legérzékenyebb ^{56}Fe izotóp mérését különösen az $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$ és $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}$ nehezíti meg. Ezen ionok jele jelentős, hiszen az $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$ a plazmában mindig nagy koncentrációban jelenlévő komponensektől, míg a $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}$ a mintákban gyakran, jelentős koncentrációban előforduló kalciumtól származik. Mindez előre vetíti, hogy a vastartalmú nanorészecskéket (pl. hematit) tartalmazó nanoszolok mérése, amelyek kis intenzitású jeleket produkálnak, nem könnyű feladat.

^{54}Fe	$^{38}\text{Ar}^{15}\text{NH}$, $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}$, $^{36}\text{Ar}^{18}\text{O}$, $^{38}\text{Ar}^{16}\text{O}$, $^{36}\text{Ar}^{17}\text{OH}$, $^{37}\text{Cl}^{16}\text{OH}$, $^{37}\text{Cl}^{17}\text{O}$, $^{36}\text{S}^{18}\text{O}$
^{56}Fe	$^{40}\text{Ar}^{15}\text{NH}$, $^{38}\text{Ar}^{18}\text{O}$, $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$, $^{38}\text{Ar}^{17}\text{OH}$, $^{37}\text{Cl}^{18}\text{OH}$, $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}$
^{57}Fe	$^{40}\text{Ar}^{17}\text{O}$, $^{40}\text{Ar}^{16}\text{OH}$, $^{38}\text{Ar}^{18}\text{OH}$, $^{40}\text{Ca}^{16}\text{OH}$

1. táblázat. Vas izotópok ICP-MS mérését zavaró fontosabb többatomos ionok

2.3. Nano- és mikrorészecskék vizsgálata SP-ICP-MS módszerrel

Napjainkban is komoly kihívást jelent a nanorészecskék legfontosabb paramétereinek (részecske méret, alak, szerkezet, elemi összetétel) gyors és "kvázi egyidejű" meghatározása. A legelterjedtebb módszerek a pásztázó elektron mikroszkópia (SEM), a transzmissziós elektron mikroszkópia (TEM), a pásztázó alagút mikroszkópia (STM), az atomierő mikroszkópia (AFM), valamint a dinamikus fényszórás mérés. A képalkotó módszerek széleskörű információt szolgáltatnak a részecskék méretéről, morfológiájáról, de az elemösszetétel meghatározásához szükséges más kiegészítő technikák alkalmazása. Képalkotó módszerek használatakor mérendő részecskéket egy speciális szilárd felületre kell adszorbeáltatni, amely körülményes, munka- és időidényes folyamat [1]. Az SP-ICP-MS módszer egyedülálló tulajdonsága, hogy elemi összetétel vizsgálat mellett, izotóparány meghatározására is alkalmas.

Aeroszol részecskék mérésére már az 1970-es évek környékén születtek új ötletek. Crider 1968-ban lángban gerjesztett NaCl aeroszol részecskék emisszióját mérte. A legkisebb detektálható részecske átmérője néhány 100 nm körül volt [1]. Az elkövetkezendő években többen is végeztek hasonló kísérleteket (Malmstadt és Hieftje [2], Bodhaine és Pueschel [3], Clark [4]).

Kawaguchi [5] 1986-ban arra a következtetésre jutott, hogy az ICP-AES is kiváló lehetőséget biztosít aeroszokok mérésére. Ennek a módszernek több 100 nanométeres volt a méret ekvivalens detektálási határa. Olesik [6] később az AES detektort lecserélte egy érzékenyebb MS-re [16]. Az így kapott berendezés alacsonyabb detektálási határt biztosított az MS érzékenységének köszönhetően. Ennek hatására az utóbbi években megnőtt az érdeklődés a nanorészecskék mérésére ICP-MS-sel, az ún. single particle üzemmódban (SP-ICP-MS). A módszer legnagyobb előnye, hogy a vizsgálandó részecskék folyadék fázisban folyamatosan mérhetők, így a minta előkészítés leegyszerűsödik, mivel nem szükséges szilárd hordozóra felvinni a mérendő mintát.

2.3.1. Az egyedi részecske által szolgáltatott detektorjel

Az SP-ICP-MS mérések esetében a TRA (Time Resolved Analysis) üzemmódban történik az adatgyűjtés, mely során időfüggő jelet tudunk detektálni (ez az üzemmód alkalmas pl. kromatográfiával kapcsolt ICP-MS rendszerek tranziens jeleinek rögzítésére

is). A kapott grafikonokon az abszcissa beosztása az integrációs időket, az ordináta az ezekhez rendelhető beütésszámokat tartalmazza. A vizsgált (gömb alakúnak feltételezett) részecskétől származó beütésszám arányos a mérendő részecske tömegével, hiszen minél nagyobb tömeg képezi a részecskéből létrejövő ionfelhőt, annál intenzívebb a tőle származó jel.

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

1. egyenlet

ahol, ρ a részecske sűrűsége, $w_{analit}/w_{részecske}$ analit tömeg%-os összetétele, d pedig a részecskeátmérő. A detektált jel intenzitása természetesen függ a vizsgált izotóp előfordulási gyakoriságától is. Mivel a néhány nm-es részecskék kis beütésszámokat produkálnak, ezért célszerű a legnagyobb előfordulási gyakoriságú izotópot választani a méréshez.

Optimális esetben a plazmába juttatható részecskeszám milliliterenként csekély, ekkor a két részecske által szolgáltatott jel átfedése minimális, a mérés megbízható. A szuszpendált részecskék bevezetése aeroszol formájában általában pneumatikus beporlasztóval történik, a részecskék véletlenszerű időközönként lépnek a plazmába. Minél hosszabb integrációs időt alkalmazunk, annál inkább csökkenteni kell a plazmába időegységenként lépő részecskeszámot (részecske koncentrációt) [8].

A kereskedelemben kapható ICP-MS berendezések minimális detektálási ideje tipikusan 0,1-1 ms, amely jelentősen hosszabb, mint a részecskétől származó jel időbeli kiterjedése. A legkisebb integrációs idő választása nem feltétlenül a legjobb stratégia abban az esetben, ha ez nem jelentősen rövidebb, mint a jel csúcs szélessége. Ha a részecske jelének szélessége összemérhető az integrációs idővel, akkor valószínű, hogy a jel egy része nem fog előfordulni a detektálás alatt, mivel a részecskék random módom érkeznek. Ennek eredménye, hogy a jel egyes részletei megkülönböztethetetlenek lehetnek a kisebb részecskék teljes jelétől. Ez károsan befolyásolja az egyes részecske tömegek mérésének precizitását.

Ha túl sok részecskét engedünk a plazmába másodpercenként, akkor az integrációs idő alatt nem egy részecske jelét, hanem több, egymással átfedő jelet kapunk. Ezek az összetett jelek megkülönböztethetetlenek egy nagyobb méretű részecske jelétől. Ez

leginkább polidiszperz minták vagy különböző méretű részecskéket tartalmazó monodiszperz oldatok vizsgálatakor jelent komoly problémát. Olesik és Gray eredményeik alapján megállapította, hogy mekkora valószínűséggel érkezik a plazmába egy detektálási idő alatt egy vagy egynél több részecske, különböző mintabeviteli sebesség és detektálási idő esetén [7]. Arra a következtetésre jutottak, hogy az integrációs idő növelésével nagyobb eséllyel detektálhatók egyedi részecskék, ezzel együtt annak a valószínűsége is nagyobb, hogy egyre több olyan jelet is detektálhatunk amelyek egynél több részecskétől származnak. Ezzel szemben minél kisebb a részecskeszám, annál kisebb a valószínűsége annak, hogy adott detektálási idő alatt egy vagy több részecskétől származó jelet detektálhassunk. Mindezek a megfontolások azt jelzik, hogy minél hosszabb integrációs időket és minél kisebb részecske koncentrációt célszerű alkalmazni a mérések során.

Az ICP-MS berendezés holtidő korrekciót végez a mért impulzusokon, így folytonos jelet kapunk, feltéve, ha nem ms-os tartományba esnek mérések és a detektálási idő jóval nagyobb, mint a tranziens jel szélessége. Egy rövid detektálási szakaszt követően (néhány ms) a detektor az adatokat a számítógépbe küldi, ilyenkor nem képes detektálásra, nem rögzíti az ez idő alatt belépő részecskéket. A folytonos jel elérése érdekében a detektor a detektálási idő alatt begyűjtött jelek alapján kiszámolja, hogy a holtidő elteltével mennyi részecske léphetett be. Mivel a részecskék véletlenszerű időközönként lépnek be a plazmába, ez pontatlanságot okoz. Olesik és Gray szerint, ha 1000 beütés detektálásához 20 ms szükséges, akkor másodpercenként 50000 jel begyűjtése lehetséges átlagosan. Ebben az esetben a detektor folytonos jelének és az individuális részecske jelének átfedése nem valószínű, így kis holt idő korrekció szükséges. 55 ns-os holt idő esetén a korrigált jel csak 0,3%-kal lenne magasabb. Ezzel szemben az egyedi részecskétől származó tranziens jel félértékszélessége hozzávetőleg 0,08 ms, valamint 1000 beütés mérhető összesen, a valódi jelcsúcsnak 10 000 000 beütésnek kellene lenni másodpercenként. Ezzel szemben 55 ns-os holt idő és a különböző ionoktól származó jelek átfedése eredményeképpen 6450000 beütés mérhető másodpercenként, ez 35%-kal kevesebb, mint a valódi érték. A kereskedelembe kapható berendezések szoftverei a holt idő korrekciót az átlagos jel értékre alapozzák (50 000 beütés/sec.), így az individuális részecske jele alulbecsült. Ha egy mérés során több üzemmódot használatát és izotóp mérést akarjuk egyszerre megvalósítani, akkor a detektor holtideje nagymértékben megnő, ennek hatására a mérés statisztikája jelentősen romlik. Ez a hatás csökkenthető, ha a fent említett paramétereket külön mérőprogramon belül

változtatjuk és nem egy mérést terhelünk nagy holt idővel, hanem többet végzünk el kisebbel.

2.4. Vas-oxid típusú nanorészecskék szintézise

Munkám során vas-oxid nanorészecskék SP-ICP-MS vizsgálatát végeztem el, melyek nagy jelentőséggel bírnak a környezetvédelem és az ipar számos területén. Széleskörű elterjedésüknek köszönhetően számos különféle módszert fejlesztettek ki a szintézisükre. Technikailag a legegyszerűbben kivitelezhetők a szilárd-folyadék és a folyadék-folyadék határfelületet tartalmazó kolloid diszperzióval operáló módszerek.

Leginkább elterjedt technikák fém-oxid nanorészecskék szintézisére a szol-gél eljárás, a hőbontás, a lézer indukált pirolízis, a gáz kondenzáció, a hidrotermális eljárások, a mikrohullámú plazma módszer, a lézer abláció, a mechanokémiai eljárások és a homogén csapadékképzés [17]. Elterjedőben vannak a mikroemulziós és a különböző morfológiájú szén nanorészecskékhez kapcsolt szintézismódszerek is. Fém-oxid nanorészecskék előállításáról általánosságban elmondható, hogy a folyamat során elengedhetetlen az oxidatív környezet biztosítása.

A választott eljárás egyes lépéseiben alkalmazott paraméterek módosításával finoman hangolhatóak a termék tulajdonságai. Így lehet szabályozni többek között a részecskék növekedését, porozitását, alakját stb. A szemcsék alakja folyékony közegű előállítás esetén általában a kiindulási anyag minőségétől és a prekursor-reaktáns arányától függ. A legjobb szabályozhatóság úgynevezett védőmolekulák alkalmazásával érhető el. Erre a célra többnyire polimerek használatosak. A kívánt hatás a védőpolimer mennyiségének vagy minőségének változtatásával érhető el. Ezen kívül a képződő részecskék mérete és alakja függ az alkalmazott nyomástól és hőmérséklettől is.

Az egyik leggyakrabban alkalmazott eljárás Fe_2O_3 nanorészecskék előállítására a mikroemulziós módszer. A rendszer két emulzió keverékéből áll, melynek egyik tagja a vizes fázisban tartalmazza a $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ionokat (1,85:1 arányban) és az ammónium hidroxidot, a nátrium n-dodecil szulfátot (anionos felületaktív anyag) és az 1-butanolt. Az olajos fázis szerepét ciklohexán tölti be. A másik emulzióban a vizes fázis szintén vas ionokat és ammónium hidroxidot tartalmaz, továbbá n-hexadecil bromidot (kationos

felületaktív anyag) és 1-butanolt. Az olajos fázis 1-hexanol. A két emulzió elegyítését követően megválasztható a reakció hőmérséklete és az alkalmazni kívánt pH. Ezen paraméterek függvényében változtatható a termék szemcsemérete. A tapasztalat azt mutatja, hogy a hőmérséklet emelése a nagyobb méretű részecskék képződésének kedvez, a pH növelése pedig a kisebbeknek. A módszer hátránya a nem kívánatos melléktermékek képződése. Van lehetőség a folyamat utolsó lépésében felületmódosításra, erre alkalmas például a SiO_2 [18].

A precipitációs eljárás szintén nagyon elterjedt módszer hematit előállítására, mivel vizes közegben, egyszerű eszközökkel megvalósítható, és nagymennyiségű terméket eredményez. Erre jelent példát a FeCl_2 és FeCl_3 tömény oldatából NaOH-dal nyert vas-oxid nanorészecskék szintézise csapadék formájában.

Klasszikus hidrotermális módszerrel is gyakran találkozunk az irodalomban. Ilyen például a hematit részecskék előállítása vas-kloridból glicerinnel segítségével egy egyszerű, egylépéses reakcióban. A reakció 160°C -on 2,2 pH-n játszódik le, ami akár 24 órán át is tarthat. A képződő részecskék nagy tisztaságúak, 0,3-1,3 μm méretűek, a termék tehát nem kifejezetten monodiszperz. A reaktáns a vas(III)-klorid mellett lehet ammónium-acetát is [19].

A szuperkritikus körülmények között végrehajtott eljárások a jobb szabályozhatóság miatt kedveltek. A kiindulási anyag kristályvizes $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, a reakcióidő nagyon hosszú (5-30 nap), az alkalmazott hőmérséklet pedig 394°C . Az így képződő nanorészecskék mérete 16-36 nm [20].

Lézer indukált pirolízis módszer használata hematit előállítására nem gyakori, mivel ebben az esetben a termék Fe/O aránya és a részecskék morfológiája nem jól szabályozható.

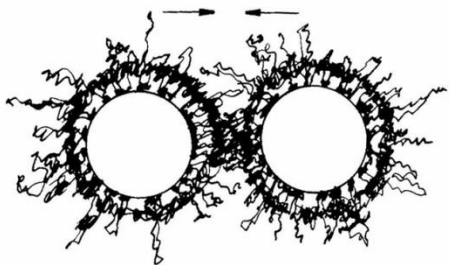
2.5. Módszerek vas-oxid nanoszolok stabilizálására

A legtöbb alkalmazás számára természetesen nem elegendő előállítani a kívánt méreteloszlású nanorészecskéket tartalmazó diszperziót, hanem azt ilyen formában meg is kell őrizni. Ehhez elengedhetetlen a megfelelő stabilizálás.

Könnyen belátható, hogy egy nanoméretű részecske esetén az alkotó atomok többsége a felületen helyezkedik el, mely nagy felületi energiát eredményez. Ez az energia a

szemcseméret csökkenésével egyre jelentősebb mértékű, amelyet minden rendszer csökkenteni igyekszik, ezért rövid idő alatt bekövetkezik a részecskék agglomerációja, tehát a rendszer termodinamikailag instabil. A felület csökkentésével a képződő részecskék térfogata nő, majd egy bizonyos értéket elérve leülepednek a megnövekedett súlyuk miatt. További problémát jelent az Ostwald féle öregedés folyamata is, amely a nagy görbületi sugárral rendelkező, kisméretű részecskék oldódását jelenti. Ennek eredménye, hogy a kicsi szemcsék mérete csökken, míg a nagyobbak nőnek a túltelített oldatból kiváló anyag hatására. Ezek a problémák már az előállítás folyamata közben is jelentkezhetnek, ezért gyakran már a szintézis része a megfelelő stabilizálási eljárás végrehajtása. A preparált részecskék felületmódosítására utólag is van lehetőség. A termék stabilan tartható alacsony hőmérsékleten és/vagy stabilizáló szer adagolásával. Fontos szempont, hogy tájékozottak legyünk a részecske felületének fizikai-kémia tulajdonságairól és felületi energia eredetéről. Részecskék stabilizálására sokféle módszer ismert, ezek közül két, eltérő mechanizmusú eljárás a leggyakrabban alkalmazott. A *szterikus stabilizáló módszerek* termodinamikai elvű, míg az *elektrosztatikus stabilizáló módszerek* kinetikai elvű stabilizálást jelentenek. Ez utóbbi részecskék felületén kialakuló azonos töltések elektrosztatikus taszító kölcsönhatásán alapul, használata elektrolitok adagolásával vagy a pH változtatásával lehetséges.

A szterikus stabilizálás gyakran alkalmazott módszer nanodiszperziók előállítására polimer molekulák segítségével. A szterikus eljárások a termodinamikai stabilitást növelik, ezért a részecskék mindig rediszpergálhatók, nagy koncentrációban alkalmazhatók, így a diszperzió nem elektrolit érzékeny valamint többfázisú rendszerekre is használható. A koncepció lényege az, hogy a szemcsék felületére adszorbeálódó makromolekulák megakadályozzák a méretnövekedést (összetapadást). Polielektrolitok alkalmazása esetén az elektrosztatikus és a szterikus stabilizálás együttesen is megfigyelhető, melynek hatására egy kombinált elektrosztérikus védőréteg alakul ki a részecskék felületén, tovább fokozva a rendszer stabilitását. A polimer molekulák a szintézis során védőmolekulaként is alkalmazhatók, a képződő termék alakja és stabilitása nagymértékben befolyásolható ezek adagolásával.



1. ábra. Nanorészecskék felületmódosítása polimer molekulákkal

A poliakrilsav (PAA) fém-oxid felületmódosítására kiválóan használható polimer. A PAA-val történő stabilizáció mechanizmusáról feltételezhető, hogy a polimer és felület hidroxil csoportjai között hidrogénkötések alakulnak ki. A legerősebb kölcsönhatások a pozitív töltésű felületi csoportok ($-\text{OH}_2^+$) és a negatív karboxilát (COO^-) között alakul ki, de a semleges specieszek között sem zárható ki reakció.

2.6. Kalcium ionok és vas-oxid nanorészecskék kapcsolata

Amint arra korábban már utaltam, a vastartalmú minták (és így a vastartalmú nanorészecskék) ICP-MS mérése során zavaró többatomos adduktumok tudnak képződni megfelelő mintamátrix összetétel esetén. Az egyik ilyen mátrix komponens a kalcium, mely $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}$ ionok képződését teszi lehetővé, megnövelve ezzel a folytonos háttérjelet. Ezzel összefüggésben irodalomkutatást végeztem annak felderítésére, hogy mennyire várható kalcium jelenléte vas-oxid nanorészecskéket tartalmazó diszperziókban.

Mohapatra és társai [21] azt vizsgálták, hogy hogyan hatnak a kalcium ionok a felületaktív irányított gócképződésre és méretnövekedésre hematit és vas-oxihidroxid nanorészecskék szintézise során. A folyamat közben a Ca^{2+} ionok beépíthetők a részecskébe, ennek eredménye, hogy szelektíven goethit (alfa- FeOOH) és kocka alakú hematit szemcsék keletkeznek. A szintézis során a kalcium ionok koncentrációját 0 és 2,25% között változtatták. Azt tapasztalták, hogy kis mennyiségben a tús goethit képződését segíti elő, míg nagy koncentrációban a kocka alakú hematit nanorészecskék keletkeznek többségében. Amellett, hogy a Ca^{2+} ionok hatással vannak a kialakuló részecskék alakjára és méretére, a dőpolás a mágneses tulajdonságait is befolyásolja.

A nanotechnológia az utóbbi időben olyan szintre fejlődött, hogy felismerte a lehetőséget a mágneses nanorészecskék gyógyszeripari alkalmazására, helyspecifikus hatóanyagszállító specieszként. Az alapelképzelés az, hogy egy természetes anyagú

gyógyszer hatóanyag felszabadulási sebessége befolyásolható külső mágneses stimulálás hatására. A Finotelli [22] által alkalmazott Ca-alginát széles körben alkalmazott például a gyógyszeriparban és az élelmiszeriparban gélképző tulajdonságait kihasználva többértékű kationok jelenlétében. A tanulmányban előállított vas oxid részecskék Fe(III) és Fe(II) ionok együtt-kicsapásos módszerrel készültek, ezekbe Ca-alginát gyöngyöket zártak. Ezzel az eljárással biokompatibilis szuperparamágneses anyagot állítottak elő, amelyek kiválóan alkalmazhatók MRI mérésekhez a diagnosztikában, a mágneses gyógyszerekben célmeghatározásra a szervezetben, hipotermiás rákellenes kezelésekben és enzim immobilizációban. A folyamatban az algináton kívül a FeCl_2 előállításához reaktánsként alkalmazott CaCl_2 is Ca^{2+} forrásként szolgál. Finotelli felderítette az alginát és a Fe(III) ionok közötti kapcsolatot is. Az alginát mikro gömbökbe zárt nanorészecskéket Mössbauer spektroszkópiával, elektron paramágneses rezonancia és mágnesezhetőségi vizsgálatokkal jellemezték. Azt tapasztalták, hogy a Fe(III) ion a guluronsav egységhez kapcsolódik. [23].

A Ca-alginát nanokristályos $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ előállítására is alkalmazható keresztkötéssel gélképző sajátosságának köszönhetően [24].

Az elmondottak alapján indokoltnak látszik a kalcium tartalmú közeg hatásával is foglalkozni a vas-oxid részecskék SP-ICP-MS mérése során.

3. Kísérleti rész

3.1. Felhasznált műszerek és anyagok

A mérésekhez használt műszer típusa *Agilent Technologies 7700 X ICP-MS*. A méréseket ORS³ ütközési cella alkalmazásával, illetve anélkül is elvégeztük, mivel céljaink közé tartozott a mérés közben fellépő izobár zavaró hatások megfigyelése. A használt autosampler típusa *Agilent I-AS*, a minta bejuttatásához perisztaltikus pumpát, a beporlasztáshoz *Micro Mist* típusú porlasztót alkalmaztunk. A mintafelszívás sebessége 200 $\mu\text{L}/\text{min}$ volt. Az ICP plazma és interfész működési körülményeit a gyártó cég által javasolt értékekre állítottuk be. A kísérletek során TRA mérési üzemmódot alkalmaztunk és változtattuk az integrációs időt ("dwell time" vagy "integration time") valamint a nanoszolok számkoncentrációját. Az egyes mérések integrációs ideje (dwell time) 1, 2, 3, 5 ill. 7 ms, a teljes mérési idő 100 s volt, így egy mérés alkalmával 10000-30000 esemény detektálására volt lehetőség.

Az arany nanoszolós kísérletekben a Ted Pella Inc. cég (USA) PELCO R NanoXact szériájú, 20, 30, 40 illetve 100 nm-es részecskéket tartalmazó, tanninsavval stabilizált arany nanoszoljait használtam standardként. A hematit nanorészecskék MK Impex Corp. (Kanada) gyártmányú, 20 illetve 30 nm átmérőjű, por formájú standardok voltak, melyeket ioncserélt vízben szuszpendáltam. A 96 nm-es hematit részecskéket tartalmazó szolt Tombácz Etelka professzorasszony csoportja szintetizálta. A vas(III)-oxid szolok stabilitását minden esetben poliakrilsavval (Sigma-Aldrich, USA) biztosítottam. A szolok stabilizálását UV-Vis spektrofotometriával ellenőriztem (Jenway 6405, UK)

A nanoszol minták készítéséhez Millipore MilliQ (USA) ioncserélt vizet, hiteles mérőlombikokat, mikropipettát és analitikai mérleget (Sartorius, Németország) használtam. A kész oldatok homogenizálását alapos összerázással és ultrahangos rázatással (Ultrasonik 300, Ney, USA) értem el. A mérés eredményeképp nyert adatokat az OriginLab Origin 8.6 (USA) szoftverének segítségével értékeltem ki és készítettem el az ábrákat.

3.2 Az SP-ICP-MS módszer alkalmazhatóságának kritériumai

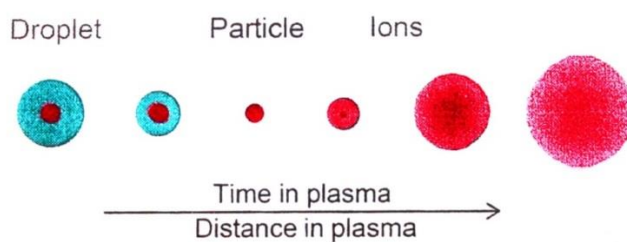
3.2.1. A minta bejuttatása a műszerbe és útja a plazmában

A szuszpendált részecskét tartalmazó csepp átalakulásának folyamatát a plazmában a 2. ábra szemlélteti. Az egyedi részecske ICP-MS jele függ attól, hogy az előbb említett folyamat mely szakaszából vesszük a mintázandó részecskéket. Ha a mintázó kónuszt mélyen a plazmába csúsztatjuk, akkor a csepp átalakulásának kezdeti fázisából vehetünk mintát, az így kapott jel intenzitása kicsi lesz a háttérjelhez képest. A legnagyobb intenzitású jel akkor mérhető, ha a részecskék azon frakciójából veszünk mintát, amikor a cseppből teljesen elpárolgott a folyadék, de még nem kezdődött meg a részecske diffúziója. Ezt az optimalizálást három tényező változtatásával lehet befolyásolni:

- 1.) Mintázó kónusz helyzete a plazmában
- 2.) A vivőgáz áramlás sebessége
- 3.) A minta megfelelő hígítása

A részecske tartózkodási ideje függ a mintázás mélységétől, a plazmát létrehozó energiától, a vivőgáz sebességétől és az injektor belső átmérőjétől.

Minél nagyobb a részecske, annál tovább tart a csepp folyadéktartalmának elpárolgása. Ez hatással van a csúcs területére, csúcs szélességére és ezek kapcsolatára a központi vivőárammal. Tehát minél több időt tölt el egy részecske a forró plazmában annál több ion keletkezik, nagyobb a csúcs területe. Amikor teljesen elpárolog a folyadék a részecskéről nem keletkeznek újabb ionok, a csúcs gyorsan szélesedni kezd a bekövetkező diffúzió hatására. [7].



2. ábra. Egy szuszpendáltatott részecske átalakulása a plazmában

Az SP-ICP-MS mérések kétféle kalibrációt igényelhetnek. Az egyik a milliliterenként bevitt részecskeszámra, a másik a részecsketömegre vonatkozik.

Ha a szuszpenzió bevezetésére pneumatikus beporlasztót használunk, akkor meg kell határoznunk azt, hogy a standard (ismert részecskeszám/ml) oldattal bejuttatott és detektált részecskeszám között milyen kapcsolat áll fenn. Laborda is ezt a módszert alkalmazta [9].

Ha a részecskék bejuttatása a porlasztóból a plazmába 100%-os hatékonysággal történne, akkor a detektált és beinjektált részecskék egyenlő számban lennének. A szállított analit aránya meghatározható indirekt módon is, de ezek a módszerek 10-20%-os eltérést mutatnak a valós értéktől.

A részecske vagy bejut a plazmába vagy nem, tehát kialakul a részecskék egy olyan frakciója, amelyek nem kerülnek a plazmába. Már femtogramm (fg) tömegfelbontásban is érzékeny a mérés, ha a mérendő transzportja 100%-os hatékonyságú. Az érzékenység (a mérés ideje alatt szállított részecskék általi okozott beütések fg-ként) az oldott formában lévő mérendő oldatának bejuttatásával (aeroszol formájában) meghatározható. Az oldott mérendőt tartalmazó oldat érzékenységének és a részecskéket tartalmazó szuszpenzió érzékenységének aránya biztosítja a mérendő bevitelének hatékonyságát, ha a minta minden átalakulásából származó jel azonos (időben és térben) mindkét esetben.

A monodiszperz cseppgenerátor alkalmazásának előnyei közé tartozik, hogy 100%-os beviteli hatékonyságot biztosít, így a plazmába lépő részecskék száma milliliterenként direkt módon meghatározható a másodpercenként begyűjtött jelek számából és a szuszpenzió áramlási sebességéből. A szuszpenzió áramlási sebessége megegyezik a monodiszperz cseppgenerátor által kialakított cseppek térfogatával és az időegység alatt az ICP-be lépő cseppek számának szorzatával.

Három különböző módja van annak, hogy kalibráláskor megtaláljuk a kapcsolatot a részecskéktől érkező jelek és az egyes részecskék tömege között.

- (1.) Ha adott egy standard szuszpenzió, akkor a benne található monodiszperz részecskék segítségével elvégezhető a kalibráció. Ez a kalibráló szuszpenzió nem minden esetben áll rendelkezésre.
- (2.) Monodiszperz cseppgenerátor használatkor ismert analit koncentrációjú oldattal történő kalibráció, ha a csepp elpárolgása után képződő deszolvatált részecskék azonosak az eredeti részecskével.
- (3.) Ha az analit bevitelének hatékonysága közel 100%-os vagy ismert (vagy mért), lehetségessé válik a kalibrációhoz a standard oldat folytonos bevezetése.

A sztenderd oldat analit koncentrációja ismert, az oldat felvételének aránya, a beviteli hatékonyság, a plazmába lépő analit által keltett beütések száma (/fg) számolható.

A csepp víztartalmának elpárolgása után keletkező deszolvatált részecske párologtatása akkor tökéletes, ha megegyezik a nano- vagy mikrorészecskével.

A beviteli hatékonyság ismerete nem szükséges az analit részecske tömegének meghatározásához, ha a kalibrációhoz sztenderd szuszpenzió, monodiszperz részecskék vagy a kalibráló oldat monodiszperz cseppjei állnak rendelkezésünkre [9].

3.2.2. A mérés pontossága és az eredmények kiértékelése

Többféle összefüggéssel is felírható a részecsketömeg és az ICP-MS jel között, amelyek hatással lehetnek az SP-ICP-MS bázison mért keskeny részecskeméret eloszlásokra. A plazmába lépő aeroszol cseppek méreteloszlása széles tartományba esik. A csepp méretétől függően a plazmában töltött idő alatt változó mértékben történik meg az oldószer elpárolgatatása. Az egyes részecskékből képződött ionok tömegspektrométerbe

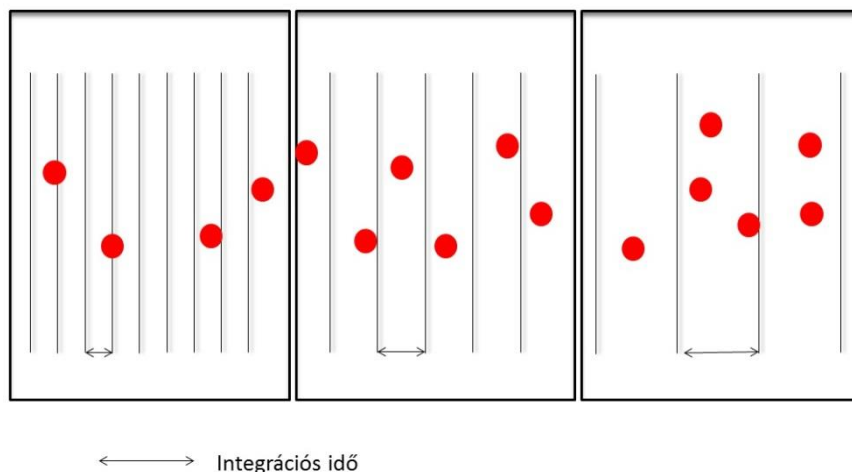
juttatása eltérő módon függ attól, hogy a plazma melyik részen jutott át a mintázó kónuszhoz képest és, hogy a párologtatás mennyire ment végbe. Ez a hatás minimalizálható, ha polidiszperz helyett monodiszperz aeroszol cseppeket juttatunk a plazmába.

A részecskeméret eloszlás hisztogram elkészíthető, ha ábrázoljuk, hogy az egyes részecskeméretekhez hány részecskét sikerült detektálni. Ezekre az oszlopokra illesztett eloszlási görbék csúcsaiból megkapjuk a jellemző részecskeméretet.

Az előző két alfejezetben tárgyalt paramétereket nem változtattam a mérések során, a részecskeméret-kalibrációt pedig a 3.2.1. fejezet 1.) pontja szerint végeztem el.

3.2.3. Az integrációs idő és a részecske koncentráció viszonya

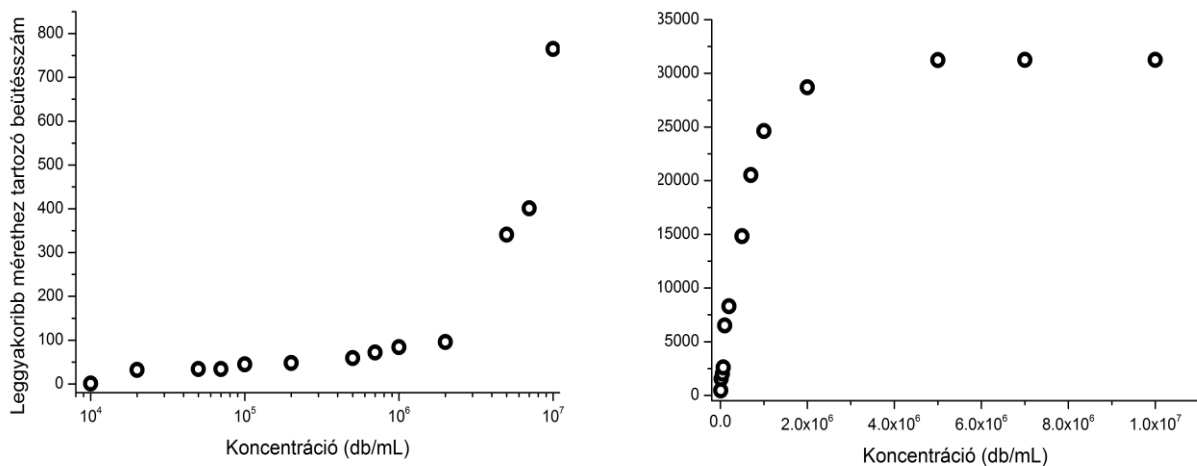
Esetünkben az az optimális, ha egy integrációs időegység alatt egy darab nanorészecske lép be és kerül detektálásra. Ha ez az integrációs idő túl rövid, akkor lesznek olyan esetek, amikor az egy részecskéhez tartozó "ionfelhő" teljes egésze nem detektálódik, így a kapott statisztika nem lesz jó, illetve a meghatározott részecskeméret pontatlan lesz. Ha túl hosszú integrációs időt alkalmazunk, akkor egy detektálási időszak alatt egynél több részecskétől származó jelet regisztrál a műszer. Egy adott koncentrációnál az integrációs idő növekedésével egyre nagyobb eséllyel érkeznek be olyan jelek, amelyek több részecskétől származnak. A felhasznált műszer esetében az integrációs idő minimális értéke 100 μ s lehet, azonban a gyártó által kiadott alkalmazási útmutató ilyen típusú mérésekre 3 ms-os integrációs idő használatát javasolja. A görbe maximumának értéke a hisztogramra illesztett lognormális görbe maximum értékét (y koordinátáját) jelenti. Ez a detektált leggyakoribb méretű részecske mennyiségét tükrözi. Állandó integrációs idő mellett a koncentráció szabja meg, hogy a mérés során valós információt kapunk-e a részecskeméretéről. Túl híg szol esetén az integrációs idő és a mérési idő növelésével ugyanahhoz az eredményhez jutunk, mintha a koncentrációt növeltük volna (3.ábra).



3. ábra. Az integrációs idő hatása állandó részecskekoncentráció esetén

3.2.4. Részecske koncentráció változtatásának hatása a mérésre

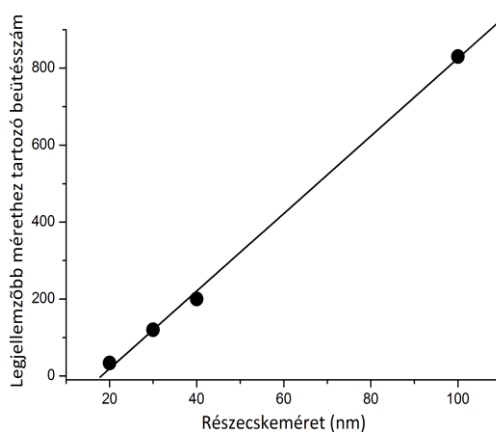
Az optimális koncentrációtartomány megállapítása adott integrációs idő mellett alapvető követelménye a sikeres mérésnek. Abban az esetben, ha a mérendő komponens koncentrációja az optimális érték alatt van, akkor a mérés ideje alatt ritkán érkezik nanorészecske a detektorba. A mérés statisztikája nem lesz jó. Ezzel szemben, ha kellően megnöveljük a mérés időtartamát, akkor elegendő eseményt (részecske beérkezését) fogjuk detektálni egy használható hisztogram elkészítéséhez. Az általam alkalmazott beállítások (integrációs idő 3 ms, mérés ideje 100 s) mellett elvégzett kísérletek azt mutatták, hogy az optimális koncentrációtartomány $1 \cdot 10^4$ és $1 \cdot 10^6$ /mL közé esik (4. ábra). Ebben a tartományban elkészített minták mérése esetén biztosak lehetünk abban, hogy a rögzített jelek közül el tudjuk különíteni az individuális részecskéktől származókat, valamint az egyes eseményekhez tartozó beütésszámok a részecske méretére jellemző értékeket mutatnak. A bemutatott ábrán megfigyelhető, hogy az optimális koncentrációtartományon belül mért hisztogram csúcsok helyzete jó közelítéssel nem függ a koncentrációtól. A hisztogram egyes oszlopainak magassága a különböző méretű részecskék mennyiségét tükrözi. A 4. ábrán bemutatott minták mérését 3 ms-os integrációs és 100 s-os mérési idővel végeztem.



4. ábra. Leggyakoribb részecskemérethez rendelhető beütésszám és detektált események számának változása a koncentráció függvényében 40 nm átmérőjű arany részecskék esetén

3.2.5. Részecskeméret kimutatási határ

Elkészítettem a részecskeméretre vonatkozó kalibrációs görbét, (5. ábra) amely alapján a vizsgált koncentráció tartományban a legkisebb kimutatható részecskeméret 18 nm-nek adódott. Ez jó közelítéssel megegyezik az irodalomban fellelhető adattal [7]. A 18 nm-nél kisebb részecskék jele már nem különíthető el teljes biztonsággal a háttérjeltől. A kalibrációt négy (20, 30, 40 és 100 nm) részecskemérettel végeztem el. A mérések során $5 \cdot 10^5$ db/mL részecskekoncentrációt, 3 ms-os integrációs időt és 100 s-os mérési időt alkalmaztam.

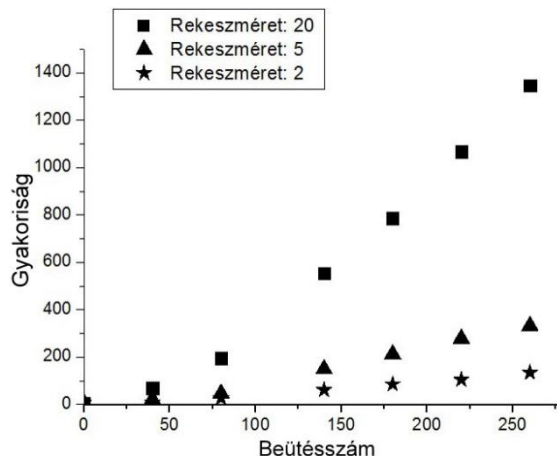


5. ábra. Részecskeméret kalibráció arany nanorészecskék esetén

3.2.6. Eredmények helyes prezentálása

A 6. ábra azt bemutatja be, hogy miként hat az egyes beütés értékekhez tartozó hisztogram csúcsok intenzitására a rekeszméret változtatása (ez megfelel a mért beütésszámok kumulációjának). Minél nagyobb rekeszméretet alkalmazunk egy hisztogram elkészítésekor, annál kisebb "felbontású" lesz a hisztogram, de egy adott értéket tartalmazó oszlop magassága annál nagyobb. Az illesztett görbe csúcsának pozíciója minden esetben jól meghatározható, viszont, ha az elkészített hisztogramból méreteloszlásra is szeretnénk információt nyerni, akkor kisebb rekeszek alkalmazásával a jobb felbontású ábra pontosabb eredményt ad. Tehát nagy rekeszméret használatával a szolban található részecskék mérete tévesen egységesebbnek hathat.

Könnyen belátható, hogy fontos az összehasonlítható adatsorokból készített hisztogramok rekeszméretének azonossága. A dolgozatban szereplő összes ábra elkészítésekor nagy figyelmet fordítottam arra, hogy az összetartozó hisztogramokon egységesen a lehető legkisebb rekeszméretet alkalmazzam.

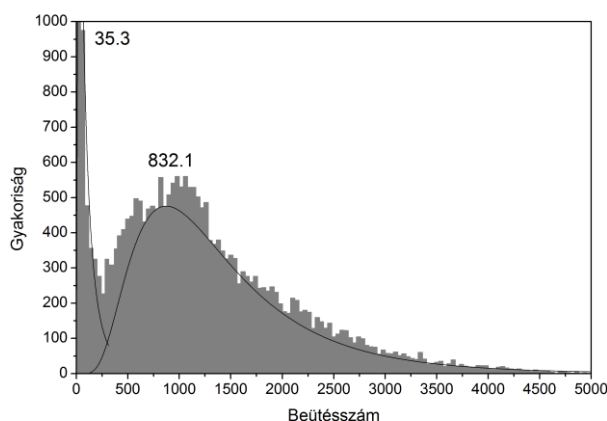


6. ábra. A rekeszméret változtatásának hatása a hisztogramra

3.2.7. Nanoszol keverék vizsgálata

A 7. ábra egy olyan arany szol hisztogramját mutatja, amelyben vegyesen fordulnak elő 20 és 100 nm-es részecskék. Az ábrán ennek megfelelően két csúcs figyelhető meg, melyekre lognormális görbét illesztve megkaphatók a két legjellemzőbb mérethez

rendelhető beütésszámok. Az ezekhez az értékekhez rendelhető részecskeméretet a kalibrációs egyenesről visszakereshetők.



7. ábra. 20 és 100 nm-es részecskéket tartalmazó arany nanoszol keverékének hisztogramja

3.3. Vas(III)-oxid nanorészecskék mérése SP-ICP-MS módszerrel

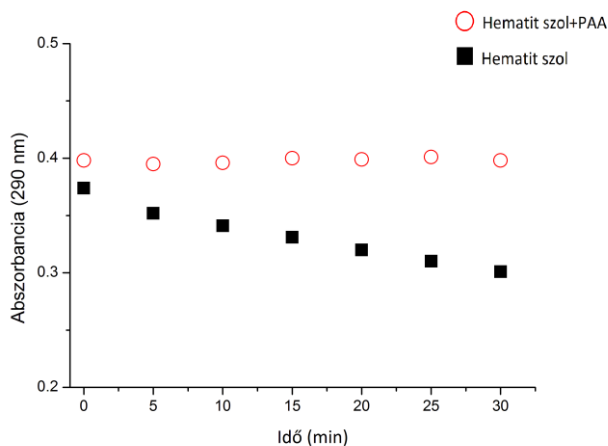
Vastartalmú nanorészecskék vizsgálatakor számolni kell izobár zavaró hatásokkal, amelyeket többatomos ionok idéznek elő. Ezek a többatomos ionok a fő plazmaalkotó argonból és a rendszer magas oxigén tartalmából képződnek (pl. $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$), valamint a részecskékben vagy mátrixban megtalálható komponensekből keletkeznek (pl. $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}$). Az argon-oxid hatására fellépő zavarás természetesen minden minta esetén fellép, ezen effektus csökkentésére elvben az ütközési cella alkalmazása jelenthet megoldást.

3.3.1. Hematit szol stabilitásának biztosítása és bizonyítása

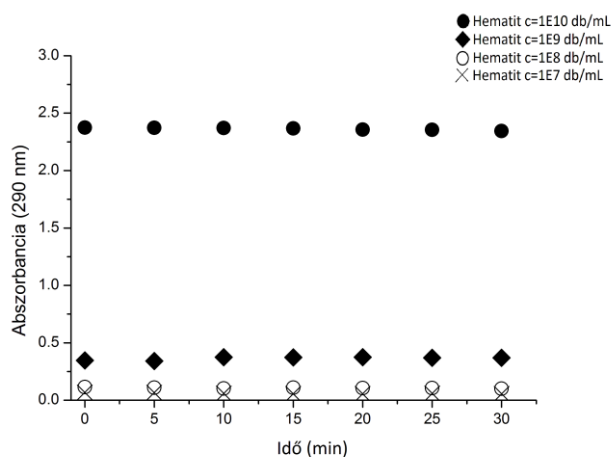
A szolok stabilitását UV-Vis spektrofotometriával ellenőriztem. A vizsgálattal a részecskék ülepedésének mértékét követtem figyelemmel, melynek eredményét a 96 nm standard esetén a 8. ábra mutatja be. A felvett spektrumok a legintenzívebb elnyelést 290 nm-en mutatták, ezért a monitorozást ezen hullámhosszon végeztem. 30 percen keresztül követtem és összehasonlítottam a stabilizálószer nélküli és a poliakrilsavval stabilizált szolok ülepedését. A poliakrilsav koncentrációját irodalmi adatok alapján 0,1 mmol/g

értékre állítottam be, annak megfelelően, hogy mekkora részecskékkel és mekkora részecske koncentrációval dolgoztam. A jelen kísérletben a részecske koncentráció 10^9 db/mL volt.

Megfigyelhető, hogy a stabilizált részecskéket tartalmazó szolok fényelnyelése gyakorlatilag nem változott a vizsgálat ideje alatt. Amennyiben tehát az SP-ICP-MS mérés nem tart tovább fél óránál, akkor biztosak lehetünk abban, hogy a részecskék eloszlása a szolban homogén, a rendszer stabil. Ezt a mérést különböző részecskekoncentrációk mellett is elvégeztem, ellenőrizve a stabilitás állandóságát a hígítás hatására (9. ábra). Mindezek alapján megállapítható, hogy a stabilizálás poliakrilsavval sikeres volt.



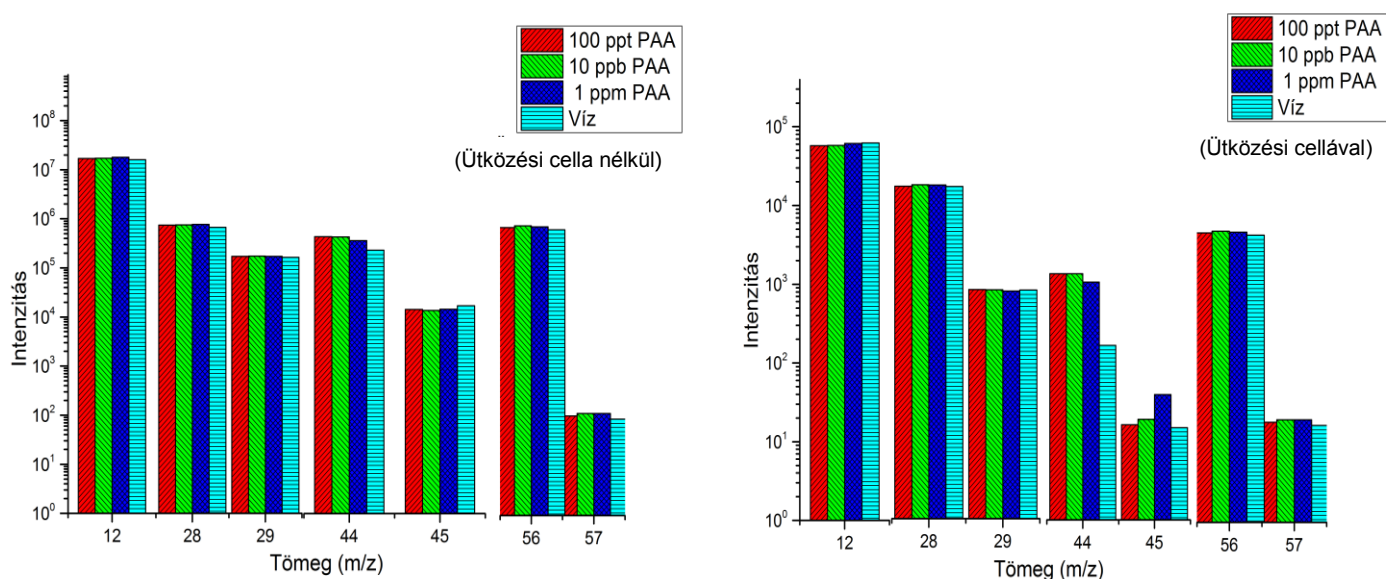
8. ábra. Hematit szol (d=96 nm) stabilitásának vizsgálata
UV-Vis spektrofotométerrel



9. ábra. Hematit szol (d=96 nm) stabilitásának vizsgálata
UV-Vis spektrofotométerrel különböző részecskekoncentrációk esetén

Mivel a PAA sztérikus stabilizáló szer, ezért a kívánt hatás érdekében minimálisan szükséges mennyiség arányosan nő a részecskék felületével, tehát a részecskemérettel. Több nagyságrendes hígítás esetén is a részecskék felületükön viszik magukkal a polimermolekulákat, így stabil marad a szol.

3.3.2. Vastartalmú nanorészecskék SP-ICP-MS mérését zavaró izobár hatások



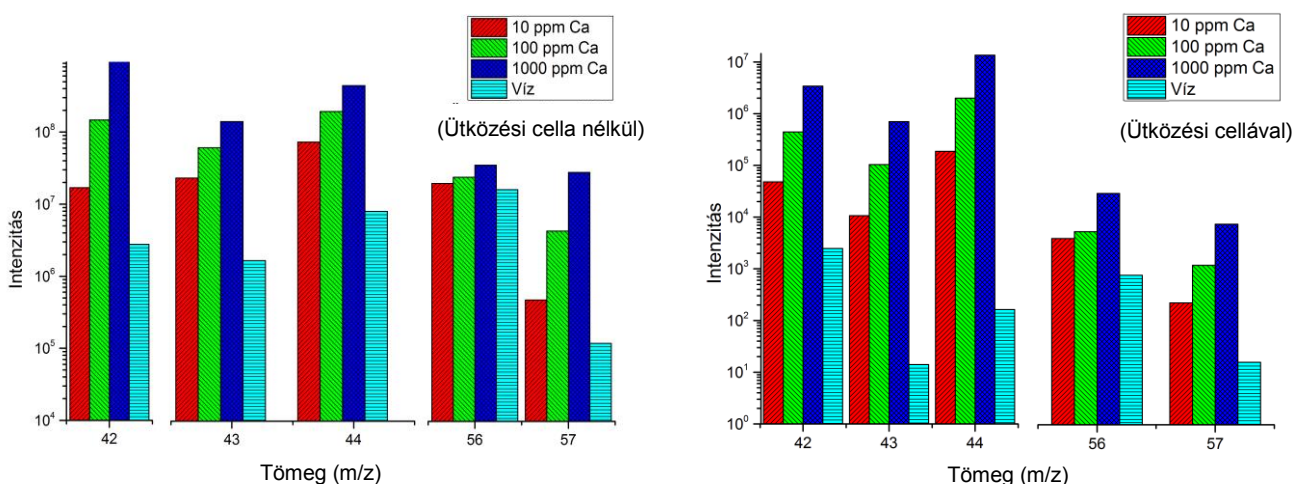
10. ábra. Különböző koncentrációjú PAA oldatok ICP-MS spektrumai
ütközési cellával és anélkül

Nanorészecskék SP-ICP-MS mérésekor minden esetben kis intenzitású jeleket detektálunk, melynek értékét a vizsgált izotóp természetes előfordulási gyakorisága jelentősen befolyásolja. Ebből az okból kifolyólag a hematit részecskék esetén ⁵⁶Fe (91.66%) izotópot választottam. Mint már korábban említettem a vas mindhárom izotópja izobár interferenciával terhelt, amely sok kérdést vet fel ebben az esetben a módszer használhatóságával kapcsolatban.

A vivőgázból keletkező ⁴⁰Ar¹⁶O mennyisége nem befolyásolható a mérés során, folytonos zavarást jelent, amely a TRA profilgörbén jelentős alapvonal emelkedés formájában jelenik meg. A mérés szempontjából olyan hatást kelt, mintha nagy mennyiségű oldott analit lenne jelen a mintában, melynek jele hozzáadódik a részecskéktől származó kis intenzitású jelhez. Munkám további célja az volt, hogy megvizsgáljam, lehet-e háttérkorrekciót alkalmazni ütközési cella nélküli mérések esetén.

Három különböző alkalommal felvettem a víz időfüggő profilját, melyek tudjuk, hogy az 56-os tömegszámon mért jel kizárólag a $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$ mennyiségét tükrözi. Ezekből az eredményekből az kiderült ki, hogy a mérés reprodukálhatósága nem jó, a kialakuló zavaró hatás mértéke több nagyságrenddel nagyobb, mint a részecskék által szolgáltatott jel. A 10. ábra jól szemlélteti, hogy például az 56-os tömegszámot terhelő zavaró jel nagysága az ütközési cella használatával több, mint két nagyságrenddel csökkent. Az is megállapítható, hogy a feleslegben alkalmazott PAA nem terheli spektrális zavarással a mérést.

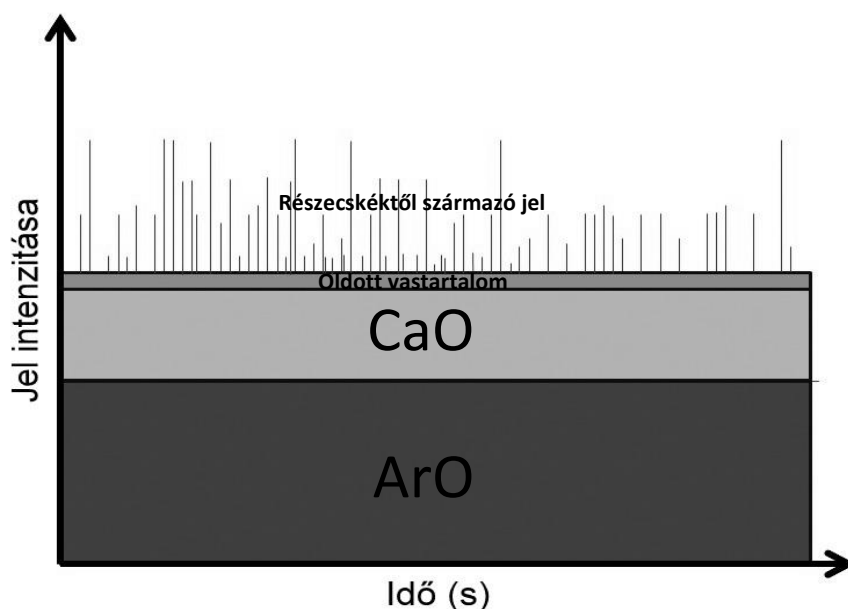
A minta a mérendő részecskéken kívül tartalmazhat olyan komponenseket is, amelyekből további interferenciát okozó többatomos ionok képződése lehetséges. A vas-oxid típusú nanorészecskék előállítási módszereit tanulmányozva számos helyen talákoztam Ca tartalmú segédanyagok alkalmazásával, amely okot ad arra a feltételezésre, hogy az izobár zavaró hatást kalcium tartalom is fokozhatja ($^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}$). Az 11. ábrán megfigyelhető, hogy az izobár interferenciát okozó CaO és az ArO mennyiségét több mint két nagyságrenddel képes lecsökkenteni az ütközési cella.



11. ábra. Különböző koncentrációjú Ca^{2+} oldatok ICP-MS spektrumai
ütközési cellával és anélkül

Az esetleges kalcium tartalomból keletkező CaO a mérés szempontjából látszólagos oldott vas mennyiség növekedést okoz, megemeli a háttérjelet. Az SP-ICP-MS módszer

alkalmazását megnehezítő oldott mérendő tartalom csökkentésére kézenfekvő megoldást jelent a minta hígítása, mely során a részecskéktől származó jelek mennyisége is csökken, de intenzitásuk nem változik.



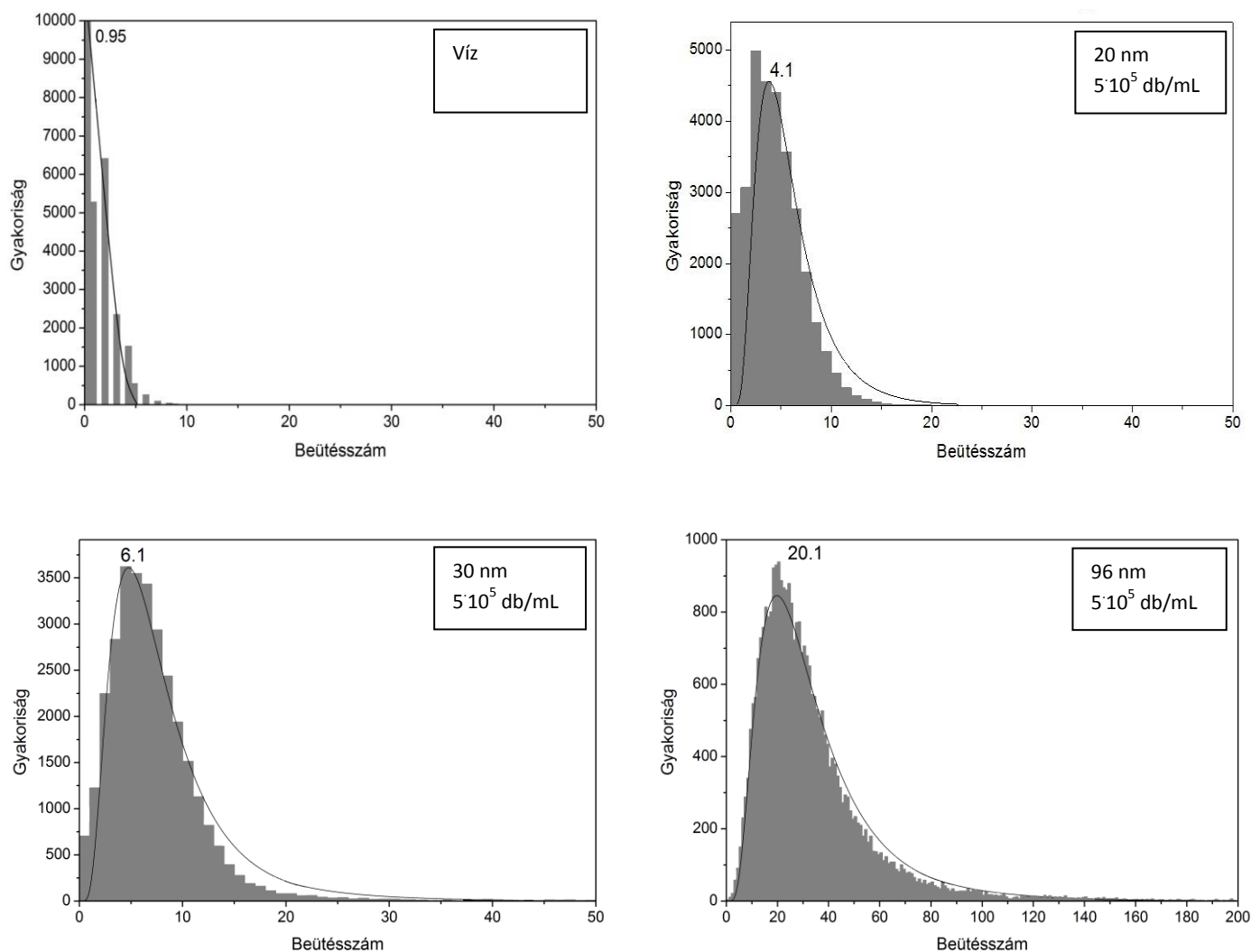
12. ábra. Vas tartalmú nanorészecskék mérését zavaró effektusok

3.3.3. Ütközési cella hatása hematit nanoszol mérése esetén

A fentiek alapján vas(III)-oxid nanorészecskék SP-ICP-MS mérése ütközési cella használata nélkül nem ad megbízható eredményt, mivel a háttér nagyságrendekkel nagyobb, mint a részecskéktől származó jel. A várhatóan képződő $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$ mennyisége nem becsülhető meg pontosan, így a háttérkorrekció sem egyszerű, hiszen nagy hibával terhelheti az eredményt. Míg az arany nanoszolok esetén hígítással szét lehetett választani a háttérjelet a részecskék jelétől (ez a hisztogramon két csúcs megjelenését jelenti), addig ebben az esetben ez nem áll fenn. A hígítás tovább csökkenti a részecskék hozzájárulását a detektált jelhez, hiszen egyre kevesebb esemény tartalmaz információt a részecskékről. A továbbiakban ütközési cella alkalmazásával végzett kísérletek eredményeit mutatom be.

A víz tömegspektruma (10. ábra) alapján megállapítható, hogy az ütközési cella nagy hatékonysággal képes lecsökkenteni a mérés alkalmával képződött $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$ mennyiségét. Amint az az alábbi ábrasorozaton is látható (13. ábra), a részecskéktől

származó jelek ilyenkor nagyon kicsik, de mivel a mérések ismételhetősége nagyon jó, ezért ezek is megbízhatónak tekinthetők. Az ismételhetőség mértékére a későbbiekben részletesen kitérek.

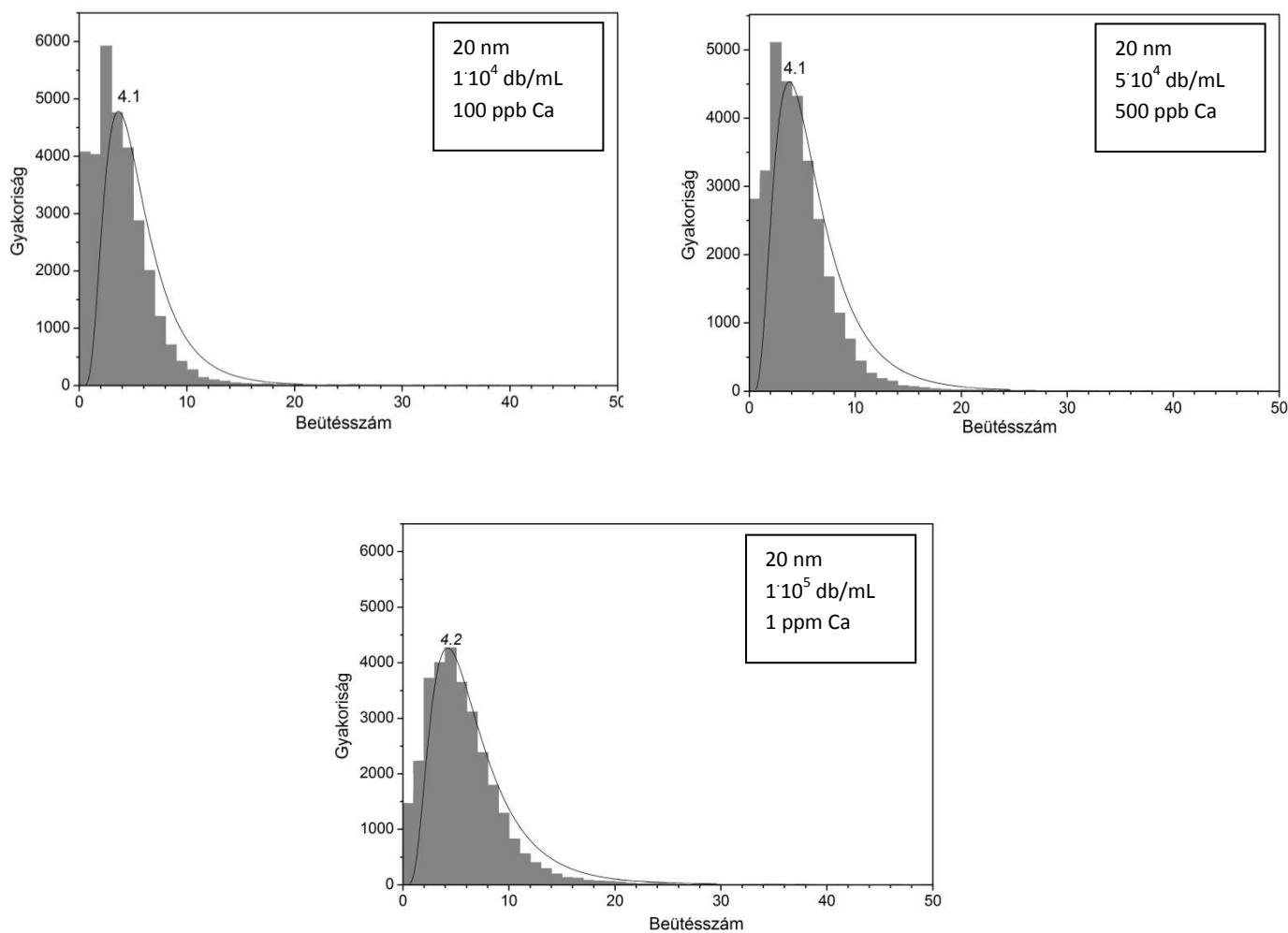


13. ábra. A víz és a különböző részecskeméretű hematit szolok hisztogramjai

3.3.3.1. Zavaró hatások csökkentése hígítási módszer alkalmazásával

Egy ismeretlen minta esetén az oldott anyag mennyiség hozzájárulásának csökkentésére a legkézenfekvőbb megoldást a hígítás jelenti. Ennek hatását mutatom be a következőkben a 20 nm-es hematit részecskék példáján ütközési cella alkalmazásával. A kiindulási mintában a részecskekoncentráció $1 \cdot 10^5$ db/mL, a Ca^{2+} koncentráció pedig 1 ppm volt. Ebből készítettem egy 2x és egy 10x hígítást. Az eredményeket a 14. ábra mutatja be. A hisztogramok alakja oly módon torzul, hogy a hígítási arány növekedésével egyre inkább

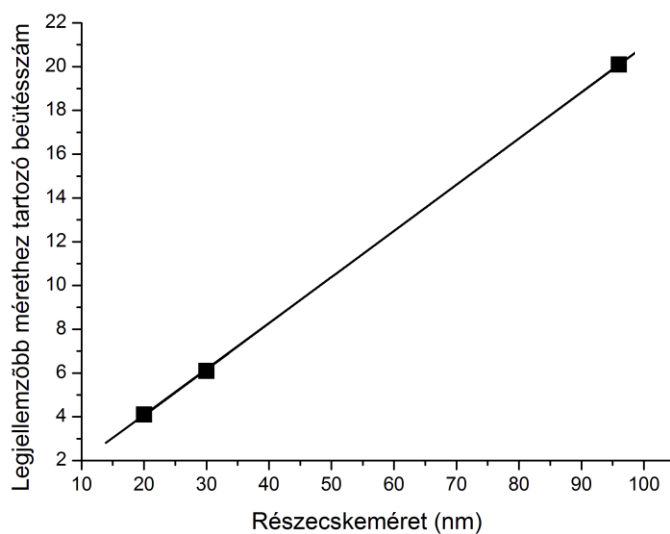
kirajzolódik külön csúcsként az oldott Ca tartalomtól származó jelcsúcs, ami ezáltal elkülöníthetővé válik a részecskék lognormális csúcsától. A hígított minták TRA jeléből levonva ezt a hozzájárulást lehetségessé válik a háttérkorrekció, így pontos részecskeméret adatok nyerhetők ki. Ezt az is bizonyítja, hogy a 14. ábrán az illesztett görbék maximumai jó közelítéssel ugyanazon a helyen találhatóak.



14. ábra. Hígítás hatása a hisztogramokra

3.3.3.2. Részecskeméret kalibráció vas(III)-oxid nanorészecskékre

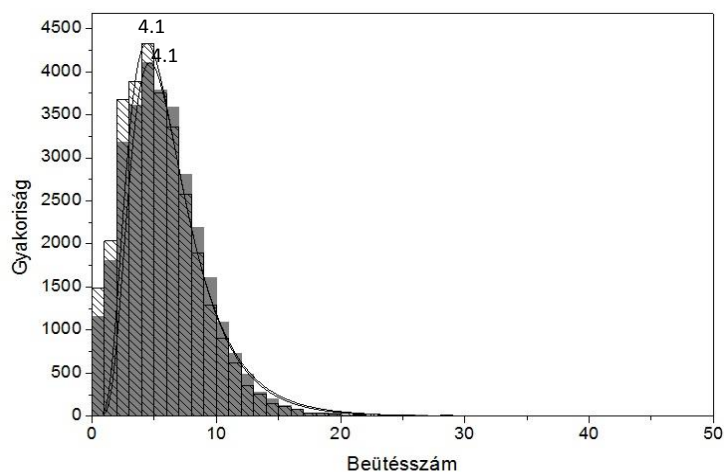
Munkám során elvégzett mérések végezetével elkészítettem a részecskeméret kalibrációs görbét, mely alapján a legkisebb kimutatható részecskeméret 13 nm-nek adódott. Ez az adat nagymértékben hasonló a más, pl. arany, nanorészecskékkel kapható eredményekhez, vagyis elmondható, hogy az ütközési cella használata nem rontja jelentősen az SP-ICP-MS módszer részecske kimutatási képességét.



15. ábra. Részecskeméret-kalibráció ütközési cella alkalmazásával

3.4. Mérések ismételhetősége

A 16. ábra a 20 nm-es hematit részecskék mérésének ismételhetőségét szemlélteti ütközési cella alkalmazásával. A legjellemzőbb mérethez rendelhető beütésszámok maximum 0,3% szórást mutattak a 100 s mérési idő mellett elvégzett mérések során. Ez alapján megállapítható, hogy az ütközési cella használata nem rontja az ismételhetőséget sem, és mindössze 100 s mérési idő alatt megbízható mérési adatok nyerhetők.



16. ábra. A 20 nm-es hematit részecskék SP-ICP-MS mérésének ismételhetősége ütközési cella alkalmazásával

4. Összefoglalás

Az SP-ICP-MS módszerrel vizsgálandó diszperziók stabilizálására a sztérikus módszer alkalmazása javasolható, hiszen ebben az esetben a stabilizáló polimer koncentrációját nem kell minden esetben a részecske koncentrációhoz és mérethez igazítani. Erre a célra hematit nanorészecskék esetén jól bevált a poliakrilsav stabilizálószer használata. Kísérleteim szerint a poliakrilsav hozzáadása nem okoz zavaró hatásokat sem az SP-ICP-MS mérések során.

Hematit nanorészecskék vizsgálata esetén számolni kell a poliatomos ionoktól származó spektrális zavaró hatásokkal, amelyek elsősorban a legnagyobb gyakoriságú és így az SP-ICP-MS mérésre legalkalmasabb ^{56}Fe izotóp mérését nehezítik meg (pl. $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$, $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}$). Tapasztalataim szerint a keletkező $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$ mennyisége a várakozással ellentétben jelentős szórást mutat, ezért hatása közvetlenül nehezen vehető korrekcióba. Ütközési cella alkalmazása azonban jelentősen javít a helyzeten. Az ütközési cella hatékonyan, több nagyságrenddel lecsökkenti a vas mérését zavaró többatomos ionok hatását. Ugyan emiatt a részecskéktől származó jelek is jelentősen lecsökkennek, de mivel ezek nagyon jó ismételhetőséget mutatnak, így sikeresen elvégezhető az SP-ICP-MS mérés.

A kalcium jelenléte szintén problémát okozhat a hematit részecskék mérésekor. Ez az effektus azonban az ütközési cella alkalmazása mellett a mérendő szol meghígításával is jelentősen csökkenthető, hiszen szemben az oldott kalcium tartalomtól származó jellel, a hígítás során a részecskéktől származó jel nagysága nem csökken, csak a detektált események (részecskék) száma válik kisebbé. Ez utóbbi hatás szükség esetén a mérési idő megnyújtásával (pl. 100 másodpercről 500 másodpercre) kompenzálható, hogy a hisztogramok továbbra is megbízható statisztikai eredményeket szolgáltatthassanak. Tapasztalataim szerint azonban még $10^4/\text{mL}$ részecske koncentráció mellett is elegendő a 100 s mérési idő.

A fentiek figyelembevételével a hematit szolok mérése a módszerrel sikeresen elvégezhető. Méréseim szerint a legkisebb kimutatható részecskeméret ebben az esetben 13 nm. A mérések ismételhetősége nagyon jó, a részecske méret eredmények szórása kisebb, mint 0,3%. Ismeretlen szolok esetén a részecske koncentráció meghatározására is a legalkalmasabb módszer a hígítás.

5. Irodalmi hivatkozások

- [1] S. Gschwind, L. Flamigni, J. Koch, O. Borovinskaya, S. Groh, K. Niemax, D. Günther, *J. Anal. At. Spectrom.*, 26, 1166-1174, **2011**
- [2] G. M. Hieftje, H. V. Malmstadt, *Anal. Chem.*, 40, 1860-1867, **1968**
- [3] B. A. Bodhaine, R. F. Pueschel, *J. Geophys. Res.*, **77**, 5106-5115, **1972**
- [4] N.J. Clark, *Atmos. Environ.*, 19, 189-194, **1985**
- [5] H. Kawaguchi, N. Fukasawa, A. Mizuike, *Spectrochim. Acta*, Part B, 41 B, 1277-1286, **1986**
- [6] J. W. Olesik, S. E. Hobbs, *Anal. Chem.*, 66, 3371-3378, **1994**
- [7] J. W. Olesik, J.G. Patrick, *J. Anal. At. Spectrom.*, 27, 1143-1155, **2012**
- [8] M. Thompson, C. D. Llint, S.Chenery, *J Anal. At. Spectrom.*, 3, 1133-1135, **1988**
- [9] F. Laborda, J. Jimenez-Lamana, E. Bolea és J. R. Castillo, *J. Anal. At. Spectrom*, 26, 1362-1371, **2011**
- [10] S. Sannac, S. Tadjiki, E. Moldenhauer, Single particle analysis using the Agilent 7700x ICP-MS, Agilent Application note, **2013**
- [11] C. Stephan, A. Hineman, Analysis of NIST Gold Nanoparticles Reference Materials Using the NexION 350 ICP-MS in Single Particle Mode, Perkin Elmer Application note, **2013**
- [12] L. K. Limbach, R. Bereiter, E. Müller, R. Krebs, R. Galli, W. J. Stark, *Environ. Sci. Technol.*, 42, 5828-5833, **2008**
- [13] *NanoSafety Cluster*, Compendium of 34roject sin the European NanoSafety Cluster, **2013**
- [14] A. L. Gray, *Analyst*, 100, 289-299, **1975**
- [15] S.H. Tan, G. Horlick, Background Spectral Features in ICP-MS, *Appl. Spectrosc.*, 40, 4, **1986**
- [16] S. Degueldre, P.-Y. Favarger, C. Bitea, *Anal. Chim. Acta*, 518, 137-142, **2004**
- [17] S. Khamlich, E.Manikandan, B.D.Ngoma, J.Sithole, O.Nemraoui, I.Zorkani, R.McCrindle N. Cingo, M.Maaza, *J. Phys. Chem. Sol.*, 72, 714–718, **2011**
- [18] A. Drmota, M. Drofenik, J. Koselj, A. Žnidaršič, *InTech*, **2011**

- [19] C.Y. Yina,, M. Minakshia, D. E. Ralpha, Z. T. Jiangb, Z. Xiec, H. Guoc, *J. Alloys Comp.* 509, 9821– 9825, **2011**
- [20] H. Hayashi, Y. Hakuta, *Materials*, 3, 3794-3817, **2010**
- [21] M. Mohapatra , D. Behera, S. Layek, S. Anand, H. C. Verma, B. K. Mishra, *Cryst. Growth Des.* 12, 18–28, **2012**
- [22] P. V. Finotelli, D. A. Sampaio, M. A. Morales, A. M. Rossi, M. H. Rocha-Leão, *Braz. J. Chem. Eng.* 25, 4, **2008**
- [23] P.V. Finotelli, M.A. Morales, M.H. Rocha-Leao, E.M. Baggio-Saitovitch, A.M. Rossi, *Mat. Sci. Eng. C* 24, 625-629, **2004**
- [24] E. Kroll, F. M. Winnik, *Chem. Mater.*, 8, 1594–1596, **1996**