



SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM

Természettudományi és Informatikai Kar

Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

Diplomamunka

**Fém- és fém-oxid típusú nanorészecskék vizsgálata
SP-ICP-MS módszerrel**

Készítette:

Kálomista Ildikó

Vegyész Msc. II. évfolyam

Témavezetők:

Dr. Galbács Gábor

Metzinger Anikó

Szeged

2014

Tartalomjegyzék

1. Tartalmi összefoglaló	4
2. Bevezetés, célkitűzés	6
3. Irodalmi bevezetés	7
3.1. Nanorészecskék jelentősége, alkalmazása és veszélyei	7
3.2. Az ICP-MS spektroszkópia	10
3.2.1. Az ICP-MS mérést megnehezítő izobár zavaró hatások	11
3.3. Individuális nano- és mikrorészecskék vizsgálata ICP-MS-sel (SP-ICP-MS)	12
3.3.1. Az individuális részecskétől származó ICP-MS jel	13
3.4. Fém-oxid típusú nanorészecskék előállításának elterjedt módszerei	15
3.4.1. Elterjedt szintézismódszerek vas-oxid nanorészecskék előállítására	21
3.4.2. Elterjedt szintézismódszerek ZnO nanorészecskék előállítására	22
3.4.3. Elterjedt szintézismódszerek króm(III)-oxid nanorészecskék előállítására	23
3.5. Fém-oxid nanorészecskék stabilizálási lehetőségei	24
3.6. Nanorészecskék SP-ICP-MS tömegspektroszkópiai mérést zavaró effektusok	26
3.6.1. Fe_2O_3 nanorészecskék mérését zavaró izobár hatások (^{56}Fe)	26
3.6.2. ZnO nanorészecskék mérését zavaró izobár hatások (^{64}Zn)	27
3.6.3. Cr_2O_3 nanorészecskék mérését zavaró izobár hatások (^{52}Cr)	28
4. Kísérleti rész	28
4.1. A műszer leírása és a mérés során alkalmazott beállítások és standardok	28
4.2. Az SP-ICP-MS módszer optimális működésének feltételei	29
4.2.1. A részecske tartózkodási idejének hatása a jelre	29
4.2.2. Mérés precizitása és a részecske méret szerinti eloszlása	31
4.2.3. Az integrációs idő és a részecske koncentráció kapcsolata	32
4.2.4. Részecskekoncentráció állandó integrációs idő mellett	33

4.2.5. A kimutatható legkisebb részecskeméret meghatározása	34
4.2.6. A hisztogramok rekeszméretének változtatása	35
4.3. A nanoszolok stabilitásának ellenőrzése	36
4.4. Hematit nanoszolok vizsgálata SP-ICP-MS módszerrel	39
4.4.1. Hematit részecskék mérése ütközési cella alkalmazásával	42
4.4.2. Az integrációs idő hatása a jelre ütközési cella alkalmazásakor	43
4.4.3. Hígítás hatása a hisztogramra	44
4.4.4. Részecskeméret kalibráció hematit nanorészecskékre	45
4.5. Cink-oxid nanorészecskék vizsgálata SP-ICP-MS módszerrel	46
4.5.1. Részecskeméret kalibráció cink-oxid nanorészecskékre	48
4.6. Króm(III)-oxid nanorészecskék vizsgálata SP-ICP-MS módszerrel	49
4.7. Ismételhetőség	50
5. Összefoglalás	51
6. Köszönetnyilvánítás	52
7. Hivatkozások	53
Nyilatkozat	56

1. Tartalmi összefoglaló

A folyadék fázisban diszpergeált nanorészecskék vizsgálatára alkalmas egyik 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 potenciálisan egyszerre alkalmas a nanorészecskék méreteloszlásának, koncentrációjának és összetételének meghatározására. A módszerrel projektmunkám készítése kapcsán már volt alkalmam előzetesen megismerkedni.

Munkám elsődleges célja az volt, hogy tanulmányozzam az SP-ICP-MS módszer alkalmazási lehetőségeit olyan fém-oxid típusú részecskék (Fe_2O_3 , ZnO és Cr_2O_3) vizsgálata esetében, amelyek 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 teszteltem.

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 az általam vizsgált fém-oxid nanorészecskék esetén számunkra jól bevált a poliakrilsav stabilizálószer használata. Kísérleteim szerint a poliakrilsav hozzáadása nem okoz zavaró hatásokat az SP-ICP-MS mérések során.

Mindhárom fém-oxid mérésével kapcsolatban elmondható, hogy az ütközési cella hatékonyan, több nagyságrenddel lecsökkenti a zavarást okozó többatomos ionok hatását. Bár a cella használatakor a nanorészecskéktől származó jelek is jelentősen lecsökkennek, de mérési adatok nagyon jó ismételhetősége miatt az SP-ICP-MS mérés így is sikeresen elvégezhető.

A fentiek figyelembevételével a fém-oxid szolok mérése a módszerrel sikeresen elvégezhető. Méréseim szerint a legkisebb kimutatható részecskeméret 13-18 nm, ami nagyjából megfelel a pásztázó elektronmikroszkópiával jól vizsgálható legkisebb

részecskeméretnek. A mérések ismételhetősége nagyon jó, a részecskeméret eredmények szórása kisebb, mint 0,3%. Ismeretlen szolok esetén a részecskekoncentráció meghatározására a legalkalmasabb módszer az SP-ICP-MS mérések mellett végzett hígítás.

Kulcsszavak: nanorészecskék, szol, részecskeméret, ICP-MS, spektrális zavaró hatások

2. 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. A elterjedt vizsgálati módszerek közé tartozik például a dinamikus fényszórás mérés, az mikroszkópiás 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 attogrammm 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 nem több, mint tucatnyi közlemény lelhető fel (pl. [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 olyan fém-oxid típusú részecskék vizsgálata esetében, amelyek 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 kísérletekben is teszteltem.

3. Irodalmi áttekintés

3.1. Nanorészecskék jelentősége, alkalmazása és veszélyei

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, szénnel 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 a részecskeméret függvénye.

Az 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 is elképzelhető. Ilyenek lehetnek a csontba ültethető implantátumok, amelyek fokozzák a csont újraképződésének mértékét, ezüst nanobevonatok antibakteriális réteggént fertőzések megelőzésére, ezüst nanokolloidok pedig az égési sebek kezelésére alkalmazhatók. Fejlesztés alatt állnak a nanorészecskéket tartalmazó bőrgyógyászati készítmények, valamint a tumorspecifikus terápiás módszerek is. Az egészségügyben használatosak színezékként és kontrasztanyagként egyaránt. Mellékhatásaik még nem ismertek pontosan, ezek feltérképezése a jövőbeli kutatások egyik fontos feladata.

Merevlemezek és optikai meghajtók 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 kialakítására használják a nanorészecskéket

(ún „lótusz effektus”). 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, fénycsövekben fényporokból gerjeszthető réteg kialakítása egy 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.

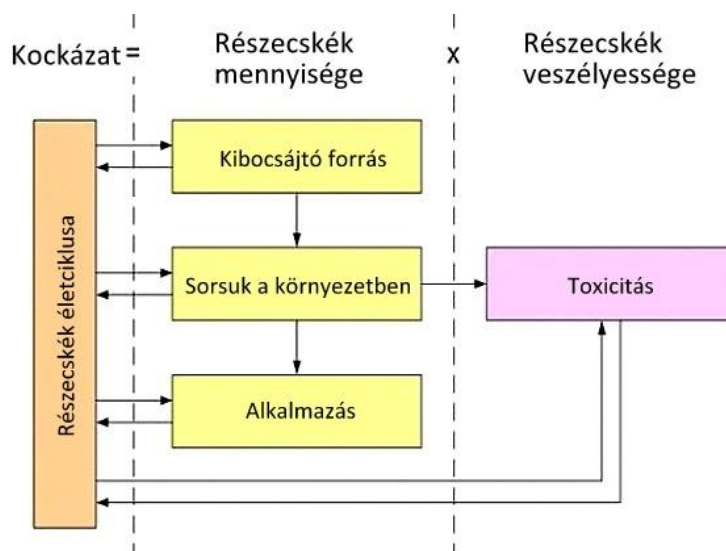
A környezeti szempontból leginkább vizsgált rendszerek a nanodiszperziók. A legtöbb alkalmazás igényli a nagyfokú homogenitást, stabilitást illetve diszperzitást. A felmerülő nagyszámú bizonytalanság miatt használatuk nagy körütekintést igényel. Szerkezeti információk mellett ismernünk kell a nanorészecskék felületi funkciók csoportjait, 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 ma a szennyvíztisztítók nem képesek maradéktalanul eltávolítani a nanorészecskéket. Még aggregációt elősegítő adalékok jelentős koncentrációjának (100 ppm) alkalmazása mellett is átjut a részecskék 6%-a a tisztított vízbe [12]. Ha az adalékokat a szokásosan alacsonyabb koncentrációban alkalmazzuk, akkor az átjutó részecskék mennyisége várhatóan még több. Eleveniszapos eljárás esetén a lebontást végző baktériumok felületén a részecskék egy része 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 nanorészecskékkal (pl. vulkáni tevékenységből, erdőtüzekből, repülőgépek égéstermékéből, égető erőművekből is kikerültek) de nem ilyen nagy mennyiségben.

Tulajdonságaik feltérképezésére párhuzamosan vizsgálják az eredeti és a nanorészecskékkal 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 fénoxid 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 [13].



1. ábra. A nanorészecskékkal kapcsolatos veszélyek

3.2. Az ICP-MS spektrometria

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 majdnem 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.

3.2.1. Az ICP-MS mérést megnehezítő izobár zavaró hatások

Vastartalmú minták ICP-MS mérésének nehézségei

A vasnak három stabil izotópja 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 (**1. 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

Cinktartalmú minták ICP-MS mérésének nehézségei

A cinknek öt stabil izotópja létezik: ^{64}Zn (48,89%), ^{66}Zn (27,81%), ^{67}Zn (4,11%), ^{68}Zn (18,57%), ^{70}Zn (0,62%). Tömegspektroszkópiás mérésük esetén számolnunk kell interferenciával, amely kén tartalmú mátrix esetén különösen jelentős [15].

^{64}Zn	$^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$, $^{48}\text{Ti}^{16}\text{O}$, $^{31}\text{P}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^1\text{H}$, $^{48}\text{Ca}^{16}\text{O}$, $^{32}\text{S}^{32}\text{S}$, $^{31}\text{P}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$, $^{36}\text{Ar}^{14}\text{N}^{14}\text{N}$
^{66}Zn	$^{50}\text{Ti}^{16}\text{O}$, $^{34}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$, $^{33}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^1\text{H}$, $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{32}\text{S}^{17}\text{O}^{17}\text{O}$, $^{33}\text{S}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$, $^{32}\text{S}^{34}\text{S}$, $^{33}\text{S}^{33}\text{S}$
^{67}Zn	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$, $^{33}\text{S}^{34}\text{S}$, $^{34}\text{S}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$, $^{33}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{32}\text{S}^{17}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{32}\text{S}^{17}\text{O}^{17}\text{O}$, $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$,
^{68}Zn	$^{36}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$, $^{34}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^{14}\text{N}$, $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$, $^{34}\text{S}^{34}\text{S}$, $^{36}\text{Ar}^{32}\text{S}$, $^{34}\text{S}^{17}\text{O}^{17}\text{O}$, $^{32}\text{S}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$
^{70}Zn	$^{35}\text{Cl}^{35}\text{Cl}$, $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$, $^{35}\text{Cl}^{17}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$, $^{34}\text{S}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{36}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{36}\text{S}^{17}\text{O}^{17}\text{O}$, $^{36}\text{Ar}^{34}\text{S}$

2. táblázat. Cink izotópok ICP-MS mérését zavaró fontosabb többatomos ionok

Krómtartalmú minták ICP-MS mérésének nehézségei

A krómnak négy stabil izotópja létezik: ^{50}Cr (4,35%), ^{52}Cr (83,76%), ^{53}Cr (9,51%), ^{54}Cr (2,38%), amelyeknek mindegyikét izobár zavaró hatással terhelik a mintamátrixból illetve az argonból képződő poliatomos specieszek [15].

^{50}Cr	$^{34}\text{S}^{16}\text{O}$, $^{36}\text{Ar}^{14}\text{N}$, $^{35}\text{Cl}^{15}\text{N}$, $^{32}\text{S}^{18}\text{O}$, $^{33}\text{S}^{18}\text{O}$, $^{33}\text{S}^{17}\text{O}$
^{52}Cr	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^{1}\text{H}$, $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$, $^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}$, $^{37}\text{Cl}^{15}\text{N}$, $^{34}\text{Cl}^{18}\text{O}$, $^{36}\text{S}^{16}\text{O}$, $^{38}\text{Ar}^{14}\text{N}$, $^{36}\text{Ar}^{15}\text{N}^{1}\text{H}$, $^{35}\text{Cl}^{17}\text{O}$
^{53}Cr	$^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}$, $^{38}\text{Ar}^{15}\text{N}$, $^{38}\text{Ar}^{14}\text{N}^{1}\text{H}$, $^{36}\text{Ar}^{17}\text{O}$, $^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}^{1}\text{H}$, $^{35}\text{Cl}^{17}\text{O}^{1}\text{H}$, $^{35}\text{Cl}^{18}\text{O}$, $^{36}\text{S}^{17}\text{O}$, $^{40}\text{Ar}^{13}\text{C}$
^{54}Cr	$^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^{1}\text{H}$, $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}$, $^{38}\text{Ar}^{15}\text{N}^{1}\text{H}$, $^{36}\text{Ar}^{18}\text{O}$, $^{38}\text{Ar}^{16}\text{O}$, $^{36}\text{Ar}^{17}\text{O}^{1}\text{H}$, $^{37}\text{Cl}^{17}\text{O}$, $^{19}\text{F}^{19}\text{F}^{16}\text{O}$

3. táblázat. Króm izotópok ICP-MS mérését zavaró fontosabb többatomos ionok

3.3. Individuális nano- és mikrorészecskék vizsgálata 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 atomerő mikroszkópia (ATM), 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/rászárítani, amely körülményes, munka- és időidényes folyamat [1], ráadásul ilyenkor a hordozón a korábban oldott állapotban jelenlévő komponensek részecskéi is megjelennek. 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 körüli volt [1]. Az elkövetkezendő években többen is végeztek hasonló kísérleteket (pl. Malmstadt és Hieftje [2], Bodhaine és Pueschel [3], majd Clark [4]).

Kawaguchi [5] 1986-ban arra a következtetésre jutott, hogy az ICP-AES is kiváló lehetőséget biztosít aeroszolok 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 jóval alacsonyabb, az SEM módszerrel összemérhető detektálási határt (10-15 nm) 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.

3.3.1. Az individuális részecskétől származó ICP-MS jel

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.

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

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 kereskedelembe kapható ICP-MS berendezések minimális detektálási ideje tipikusan 0,1-1 ms, amely jelentősen hosszabb, mint az individuális részecskéktől származó jel időbeli kiterjedése. 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 viszont túl sok részecskét engedünk a plazmába másodpercenként, akkor az integrációs idő alatt nem egy részecske jelét, hanem véletlenszerűen nagyobb, egyszerre több részecske jelének összegét mérjük, ezek a jelek pedig nyilván megkülönböztethetetlenek lesznek egy nagyobb méretű részecske jelétől. Ez leginkább polidiszperz minták, vagy különböző méretű részecskéket tartalmazó monodiszperz rendszerek 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 normál, kvantitatív üzemmódban holtidő korrekciót végez a mért jeleken, amivel azt igyekszik a szoftver figyelembe venni, hogy vannak rövid időszakaszok, amikor a műszer éppen a jeleket dolgozza fel, vagyis nem tud „figyelni” a beérkező ionokra. A holtidő korrekció révén a másodpercenkénti becsapódásszámok (CPS)

összemérhetőek lesznek. A normál mérések során hosszú, 0,1-1 másodperces integrációs időkkal dolgozik a műszer; ezekhez az értékekhez képest a holtidő csekély. SP-ICP-MS üzemmódban azonban 2-3 nagyságrenddel rövidebb, ms körüli integrációs időket használunk, ezért a holtidő korrekció meghamisíthatja a mért adatokat. Olesik és Gray szerint [14], pl. 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 holtidő korrekció szükséges. 55 ns-os holt idő esetén a korrigált jel csak 0,3%-kal lenne magasabb. Ezzel szemben az egyedi részecskétől származó tranzienst jel félértékszélessége hozzávetőleg 0,08 ms, mintegy 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 üzemmód használatát és több izotóp mérését akarjuk egyszerre megvalósítani, akkor a detektor holtideje nagymértékben megnő, ennek hatására a mérés statisztikája jelentősen tovább romlik. Ez a hatás csökkenthető, ha a fent említett paramétereket külön mérőprogramon belül változtatjuk és nem egy mérést terhelünk nagy holtidővel, hanem többet végzünk el kisebbel. A méréssel kapcsolatos néhány további megfontolást projektmunkámban, illetve TDK dolgozatomban már leírtam [17].

3.4. Fém-oxid típusú nanorészecskék előállításának elterjedt módszerei

Ha nanorészecskék előállítása a cél, akkor a megfelelő szintézis módszer megválasztása az első és legfontosabb feladat. Technikailag a legegyszerűbben a szilárd-folyadék és a folyadék-folyadék határfelületet tartalmazó kolloid diszperzióval operáló módszerek kivitelezhetők.

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. [18] Elterjedőben vannak a mikroemulziós és a különböző morfológiájú szén nanorészecskékhez kapcsolt szintézismódszerek is. Fém-oxid nanorészecskék

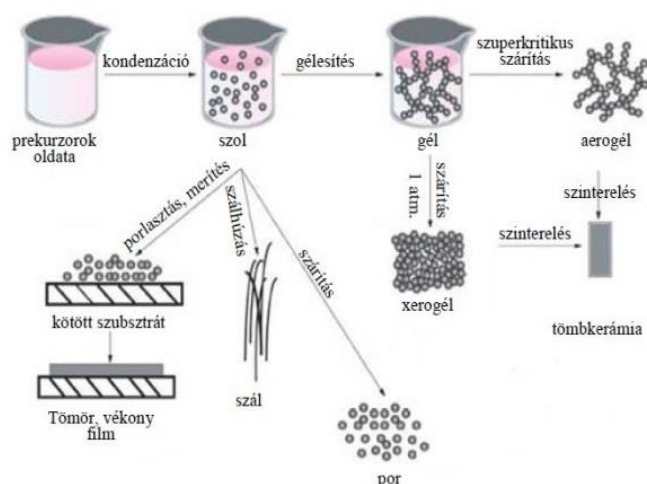
előállításáról általánosságban elmondható, hogy a folyamat során elengedhetetlen az oxidatív környezet biztosítása.

A továbbiakban néhány elterjedt módszert röviden bemutatok.

Szol-gél eljárás

A szol-gél eljárás egy univerzálisan használható módszer, amely különösen alkalmas fém-oxid részecskék előállítására. A szemcsék mérete és optikai tulajdonságai kiválóan szabályozhatók, valamint katalitikus folyamatokban és a környezetvédelemben is hasznosítható termék nyerhető. A folyamat nem igényel magas hőmérsékletet, nagy mennyiségű energia befektetést, valamint környezetkímélő, mert kevés mellékterméket eredményez. Az eljárás lépései a **2. ábrán** láthatóak.

Az első lépésben a prekursor hidrolízise történik meg, majd a gél szerkezet térhálójának kialakulását segítő fém-hidroxid kötések jönnek létre az oldatban. Ezt kondenzációs reakciók lejátékozása követi, melynek révén nanoméretű részecskék képződnek. A prekursor lehet szerves (fém alkoxidok szerves csoportokkal) vagy szervetlen (szervetlen sók) eredetűek. Az előállított részecskék szolváttalakkal rendelkeznek, stabil kolloid rendszert hoznak létre. Ennek a szol állapotnak akkor van a legnagyobb jelentősége, ha por vagy film létrehozása a cél. Ezt követi a gélek képzése, amely során a részecskékből háromdimenziós, nagy mennyiségű folyadékot tartalmazó, folytonos szerkezet alakul ki. Az oldószer elpárologtatása és a gél kiszáritása után rögzül a végleges kötésrendszer. A felszíni hidroxil csoportok és a melléktermékek eliminációval eltávolíthatók. A termék részecskék paraméterei (méret, geometria, szerkezet) jól megtervezhetők és szabályozhatóak már az első lépéstől kezdve. Így a felhasználáshoz optimális kémiai és fizikai tulajdonságokkal rendelkező részecskék készíthetők. A végeredmény meglehetősen nagy tisztaságú és homogén összetételű termék. A módszer hátránya, hogy a részecskék többnyire amorf szerkezetűek, további hőkezeléssel érhető el kristályosodás. Valamint az alkoxid típusú prekursor alkalmazása drágítja és időigényesebbé teszi az eljárást [19].

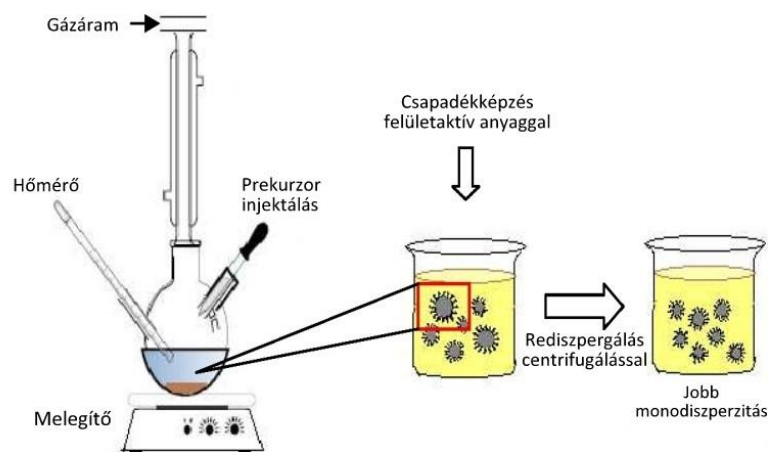


2. ábra. A szol-gél eljárás részlépései

Hőbontás

Egyszerű, jó kitermeléssel alkalmazható technika (**3. ábra**). A folyamat során a magok keletkezése és növekedése egyidejűleg történik vizes közegben oldott prekursorok jelenlétében a pH és hőmérséklet változtatásával. A növekedési folyamatot befolyásolja az alkalmazott oldószer típusa és a ligandum/prekursor aránya is. Fém-oxid részecskék előállítása könnyedén kivitelezhető ezzel a módszerrel. Hátránya, hogy a termék kristályos jellege és monodiszperzitása nem túl nagy.

Ennek kiküszöbölésére a módszer módosításával létrehozható az úgynevezett mikroemulziós eljárás. Ennek alapját két, egymással nem elegyedő folyadékból létrehozott mikroemulziós rendszer képezi. Az egyik a prekursor, a másik pedig a reaktáns oldatát tartalmazó emulzió. A reaktánsokat tartalmazó cseppeket felületaktív anyagokkal stabilizálják. Ezek elegyítésével a cseppek egyesülnek, majd ezekben az úgynevezett „nano reaktorokban” történik a csapadékképződés. Így a részecskék egymástól elszigetelten, szabályozhatóan tudnak növekedni a micellák méretének függvényében. A cseppek átmérője a tenzid/víz arányával tetszőlegesen változtatható [20].



3. ábra. Nanorészecskék előállítása hőbontással mikroemulzió formájában

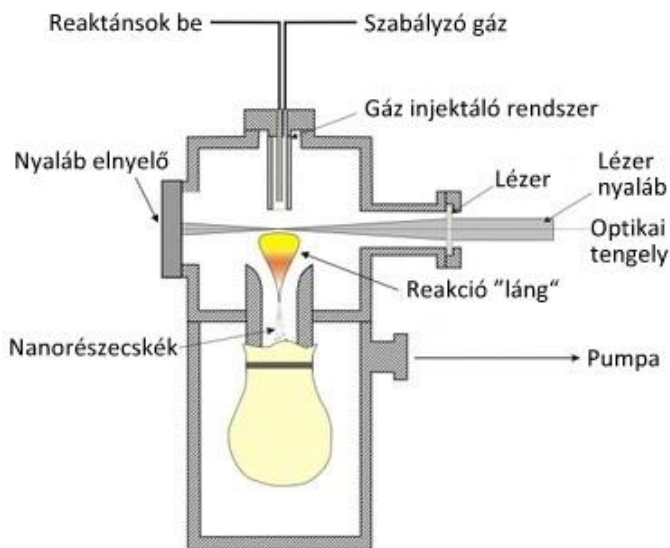
Hidrotermális szintézis

Az egyik gyakran alkalmazott szintézis módszer fém-oxid nanorészecskék előállítására. Klasszikus esetben ez egy egyszerű, egy lépéses reakció végrehajtását jelenti vizes közegben 100-200°C-on. A reakcióidő általában nem túl nagy. Az alkalmazott nyomás néhány atmoszféra. A termék méreteloszlása meglehetősen széles tartományban van. Ebben az esetben a víz a katalizátor szerepét tölti be.

Elterjedt változata szuperkritikus vizet alkalmaz, melynek köszönhetően a termék paraméterei kiválóan szabályozhatók. A víz ebben az esetben a normál körülmények között nehezen oldódó alkotók oldószere. Az első lépés a reaktánsok kevertetése egy poli(tetrafluoroetilén) (PTFE) bombában, majd a megfelelő hidrotermális körülmények között a hidratált fém ionok hidrolízise játszódik le. A keletkező lépésben a fém-hidroxid dehidratációjából kialakul az a termék oxid csapadék formájában. Megfigyelhető, hogy a kristályos jelleg nő a túltelítettség csökkenésével [21]. Ezt követi a szárítás és a hőkezelés. A hőmérséklet (100-1000 °C) és nyomás (1-3000 atm) magas, a reakció során széles tartományon belül változtatható. Nagy nyomáson és hőmérsékleten a folyamat sebessége többszörösére nő. A legtöbb ilyen célú hidrotermális reakció a víz kritikus hőmérsékletéhez (374 °C 22,1 MPa nyomáson) igazodik. Ezt nagymértékben befolyásolja többek között az oldószer dielektromos állandója és a komponensek oldhatósága is. Nagy tisztaságú, kristályos termék nyerhető a folyamat végén.

Lézer indukált pirolízis

A lézer indukált pirolízis a gőzfázisú szintézismódszerek közé sorolható, amely CO_2 lézert alkalmaz. Fém-oxid részecskék szintézise esetén a reaktánsokat inert fényérzékenyítő anyaggal adalékolják, amelynek hatására a lézer fénye a rendszerbe jutva képes a szükséges aktivitási energiát szolgáltatni a reakcióhoz. Ezt a feladatot általában etilén (C_2H_4) vagy kén-hexafluorid (SF_6) látja el. Az ilyen típusú eljárások jellemzője, hogy a folyamat hirtelen indul meg, amikor megfelelő mértékben túltelítődik a kondenzálódó komponens a gőz fázisban. Először megtörténik a gócképződés, majd a részecskék gyors növekedése figyelhető meg. Ezt követően nem keletkeznek újabb gócek. Megfelelően magas hőmérsékleten a növekedés folyamata gyorsabb, mint a koaguláció, ezért gömb alakú, szabályos részecskék keletkeznek. Alacsonyabb hőmérsékleten a növekedés lelassul, a szintézis csak részben zajlik le, a folyamat nem gömb alakú terméket eredményez, hanem laza szerkezetű agglomerátumokat. Kisméretű részecskék szintézise esetén a gőzfázis nagyfokú telítettségére van szükség, így nagy sűrűségű gócek képződnek. Növekedésüket le lehet állítani a telítettség csökkentésével és a rendszer hűtésével [22]. Az eljárást sematikusán a **4. ábra** mutatja be.



4. ábra. Lézer indukált pirolízis

A folyamat elindításához energiát kell a rendszerbe fektetni, ezért legalább az egyik prekürzornak elnyelést kell mutatnia az infravörös tartományban

A termék méreteloszlása szűk tartományon belül van. Általában kisméretű részecskék (5-30 nm) előállítására alkalmazzák. Hátránya, hogy a monodiszperz részecskék keletkezése az úgynevezett forró zónában történik, itt jól szabályozható a szintézis, ezzel szemben az alacsonyabb hőmérsékletű területeken a részecskenövekedés helyett a koaguláció dominál.

Ebbe a csoportba tartozik a lézer abláció is, amely egy tömb fázisú kiindulási anyag jól szabályozható darabolását jelenti lézer segítségével. A módszer kiválóan alkalmas fém-oxid típusú részecskék előállítására. Kiindulási anyag lehet fém-oxid vagy fém, amelyet nagy teljesítményű lézerrel meglöve a tömb felületéből jól meghatározott méretű részecskék szakadnak ki. Fém alkalmazása esetén oxidatív közeget kell biztosítani a folyamat során, erre nyújt lehetőséget a víz alatti szintézis. A képződő termék keskeny méreteloszlású és rendkívül nagy tisztaságú. Az eljárás nehézsége a lézer pontos hangolása és a szintézis optimális körülményeinek beállítása.

Gáz kondenzációs módszer

Ezt a technikát 1930 óta használják, eredetileg ultrafinom, pikkelyszerű korom, tinta pigmentek és fém részecskék előállítására fejlesztették ki. Első lépésben a fémes forrás elpárologtatása történik rádiófrekvenciás indukciós tekercs segítségével (vagy ellenállásos fűtéssel, elektron lézersugár forrással). A berendezés kamrájában nagy vákuum mellett inert gáz (többnyire He vagy Ar) van, de oxid típusú részecskék előállítására oxigént is adagolnak a rendszerbe. A fémgőz a folyékony nitrogénnal hűtött felület felé vándorol konvektív áramlás és diffúzió révén. Ezek ütköznek a gáz részecskéivel, oxidálódnak valamint lelassulnak, veszítenek kinetikus energiájukból. A következő lépésben a részecskék lerakódnak a hűtött felületen. A módszer kiválóan alkalmas fém-oxid részecskék előállítására, mert az elpárologtatott fém oxidációja jól szabályozható, az inert gázhoz kevert oxigén parciális nyomásának változtatásával. Továbbá jó monodiszperzitású, tiszta terméket eredményez. Hátránya, hogy a berendezésben vákuumot kell fenntartani a szintézis során.

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, amelyek általában polimer típusú molekulák. 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.

Munkám során vas-oxid, cink-oxid és króm-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.

3.4.1. Elterjedt szintézismódszerek vas-oxid nanorészecskék előállítására

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 itt 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 hőmérsékletemelés a nagyobb méretű részecskék képződésének kedvez, addig a pH növelés a kisebbeknek. A módszer hátránya a nem kívánatos melléktermékek képződése. Ebben az esetben is van lehetőség a folyamat utolsó lépésében felületmódosításra, erre alkalmas például a SiO_2 [23].

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 találkozhatunk az irodalomban. Ilyen például a hematit részecskék előállítása vas-kloridból glicerinnel segítségével egy egyszerű, egylépéses reakcióban [24].

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 közé tehető [21].

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

3.4.2. Elterjedt szintézismódszerek ZnO nanorészecskék előállítására

Az egyik népszerű hidrotermális módszer ZnO diszperzió előállítására Bahnemann nevéhez köthető. Az eljárás alapja cink-acetát lúgos hidrolízise 2-propanolos oldatban 65°C -on. A reakció 2 óra alatt teljesen lejáródott. Mint minden folyadékfázisú szintézis esetén ezt fényelnyelés méréssel bizonyítják. Kiválóan alkalmazható kisméretű, keskeny méreteloszlású részecskék előállítására [25]. Vizes közegű szintézis során a kiindulási anyag cink-szulfát, a hidrolízist pedig nátrium-hidroxiddal végzik [26].

Szol-gél eljárás is közkedvelt, amely cink-acetát etanolos oldatának lítium-hidroxiddal történő hidrolízisével állít elő monodiszperz, gömb alakú nanorészecskéket. A cinkionok és a lúg sztöchiometriájának változtatásával jól szabályozható a szemcseméret. Gömb alakú ZnO részecskék nyerhetők továbbá a cink-oleát NaOH reakciójából is szol-gél módszerrel. A folyamat során lehetőség nyílik a rendszer stabilitásának növelésére is felületmódosítással. Ezt gyakran glükonsavval valósítják meg [27]. A reakció etil alkoholos közegben, 80°C -on zajlik, majd a termék hexános mosása után az el nem reagált oleátot eltávolítják. Szárítják, majd kloroform/metanol elegyében diszpergálják glükonsavval. A szintézis utolsó lépése az úgynevezett fagyasztva szárítás. Ezután vizes diszperzió készíthető belőle.

ZnO nanorészecskék előállítására számos vízmentes eljárás is létezik. Ilyen az olajsavval és oleamin reakciója Zn-oleáttal 290°C -on, argon gáz alatt. A szintetizált termék szemcséi prizma alakúak. A következő lépésben valósítható meg a felületmódosítás, a szárított részecskéket toluol/metanol elegyben diszpergálják mandulasavval. Ezt 16 órás kevertetés követi, majd mosás aceton/hexán eleggyel. Szárítás után vizes közegű szol készíthető belőle. Felületmódosításra a citromsav is gyakran használatos [27].

Inert gáz kondenzációs módszer használata is elterjedt, nagy tisztaságú, monodiszperz ZnO részecskék előállítására. A fémgőz forrása egy cink rúd, az ebből a kilépő fém atomok a folyékony nitrogénnal hűtött felületre kondenzálnak, majd itt nanoméretű részecskékké nőnek. A párologtatás sebességével befolyásolható a kialakuló szemcsék mérete. Az oxidáció az inert gázhoz kevert oxigén hatására történik meg. A parciális nyomással a folyamat jól szabályozható.

3.4.3. Elterjedt szintézismódszerek króm(III)-oxid nanorészecskék előállítására

Cr_2O_3 nanorészecskéket először hidrotermális eljárással állították elő, napjainkban is ez a legkedveltebb módszer erre a célra. A továbbiakban bemutatott szintézis módszerek mindegyike az általam vizsgálni kívánt króm(III)-oxid előállítását szolgálja. Ilyen például a CrO_3 és HCHO vizes oldatából kiinduló eljárás, amely során a reaktánsokat egy teflonbevonatú reaktorba töltik, majd a homogenizált reakcióelegyet lezárják és 1 órán át 170°C -on tartják. A részecskeméret eloszlása keskeny, az aggregáció mértéke nem jelentős felületaktív anyag és kevertetés alkalmazása nélkül sem. A folyamat jól szabályozható, az iparban is nagy jelentőséggel bír [28].

Egy másik példa hidrotermális eljárásra a CrO_3 reakciója etilalkohollal. A műveletet teflonbevonatú bombában végzik 1 órán át 190°C -on. A szemcseméret szórása nem túl nagy (29-60 nm). A módszer további előnye a könnyű szabályozhatóság és az alacsony költség [29].

Mikroemulziós módszer alkalmazása Cr_2O_3 részecskék előállítására is gyakran alkalmazott. Ilyen a CrCl_3 vizes oldatából, szójabab olajból és nemionos detergensből (Tween 80) álló jól kevert rendszer, amelyhez NaOH oldatot adva a termék csapadékként kiválik. A reakció közti termékeként kialakuló króm hidroxid a szol-gél folyamat prekursoraként funkcionál [30].

A lézer indukált pirolízis króm-klorid elpárologtatásával történik, az alkalmazott paraméterek függvényében a módszerrel jó monodiszperzitású termék nyerhető, a szintézis 10-300 nm mérettartományban valósítható meg. A reakció kamra nyomása, a lézer fókuszálása és az alkalmazott vivőgázok összetétele jelentősen befolyásolja a szemcseméretet, míg a gáz áramlási sebessége és a lézer teljesítménye nem gyakorol rá hatást [31].

Egy másik általános előállítási módszer a $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ hőbontása. A folyamatra egy variációt jelent az az eljárás, melynek első lépése egy 40%-os SiO_2 nanorészecske tartalmú (12 nm) vizes diszperzió készítése, majd ebben a króm-nitrát feloldása. Az elegyet 1 órán át kevertetik, majd az oldószert 80°C -on elpárologtatják. Az így nyert terméket mozsárban összetörik, majd 550°C -on 10 percig szárítják. A kapott zöld port savas hidrogén-fluorid (10%) oldattal kezelik a szilícium dioxid eltávolítása céljából. Ezt mosás és szárítás követi [32].

3.5. Fém-oxid nanorészecskék stabilizálási lehetőségei

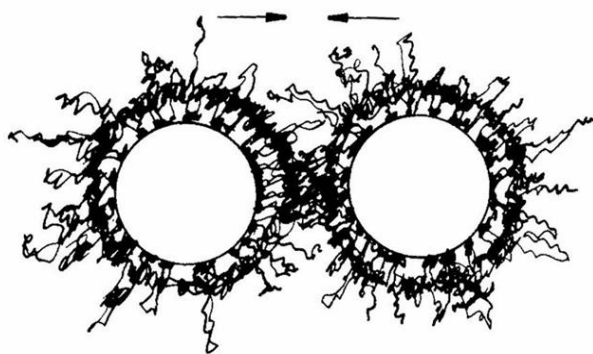
A legtöbb alkalmazás számára természetesen nem elegendő előállítani a kívánt méreteloszlású nanorészecskéket tartalmazó diszperziót, hanem azt diszpergeálni is kell, illetve ilyen formában meg is kell őrizni. Ehhez elengedhetetlen a megfelelő stabilizálás.

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.

A 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 sztérikus stabilizálás gyakran alkalmazott módszer nanodiszperziók előállítására polimer molekulák segítségével. A sztérikus 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 sztérikus 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.



5. 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 [33].

3.6 Nanorészecskék SP-ICP-MS tömegspektroszkópiai mérést zavaró effektusok

3.6.1. Fe_2O_3 nanorészecskék mérését zavaró izobár hatások (^{56}Fe)

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 irodalomkutatót végeztem annak felderítésére, hogy mennyire várható kalcium jelenléte vas-oxid nanorészecskéket tartalmazó diszperziókban.

Mohapatra és társai [34] azt vizsgálták, hogy hogyan hatnak a kalcium ionok a felületaktív irányított góképződésre 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 [35] 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. [35].

A Ca-alginát nanokristályos γ -Fe₂O₃ előállítására is alkalmazható keresztkötéses gélképző sajátosságának köszönhetően [36]. Az elmondottak alapján indokoltnak látszik a diszperzió minta kalcium tartalmával is számolni vas-oxid részecskék SP-ICP-MS mérése során.

3.6.2. ZnO nanorészecskék mérését zavaró izobár hatások (⁶⁴Zn)

A 64-es tömegszámú, 48,268%-os előfordulási gyakoriságú cink ion mérését nagymértékben zavarja, ha a mátrix kéntartalmú, mert ebből jelentős mennyiségű ³²S¹⁶O¹⁶O, ³²S³²S képződhet [15].

A ZnO nanorészecskék kéntartalma származhat a szintéziselegyből, az el nem reagált reaktánsokból. Gyakran alkalmazott kiindulási anyag a ZnSO₄, amelyet lúg segítségével visznek csapadékképződési reakcióba. Ismeretesek olyan szintézis módszerek is, amelyekben szulfát sók oldata segédanyagként szolgál. Példaként említem Kumar [26] munkásságát, aki cink-oxid nanorészecskék előállítására cink-szulfátot használt kiindulási anyagként, majd ehhez az oldathoz cseppenként adagolt nátrium-hidroxid oldatot 1:2 molarányban folytonos kevergetés mellett. A reakcióidő elteltével (12 óra) a képződött csapadékot szűrték, majd mosták desztillált vízzel. Ezt követően szárították, majd különböző hőmérsékleteken (300-900°C) hőkezelték. Ez a lépés nagy szerepet játszik a termék szemcseméretének alakulásában. Megfigyelték, hogy a minden esetben 2 óráig kalcinált mintákban a hőmérséklet emelése a részecskeméret növekedésének kedvezett [23].

Matei és munkatársai [37] is cink-szulfátot alkalmaztak prekursorként a szintézis során. A reakciót puffer (NaOH és Na₂CO₃) jelenlétében végezték, hiszen fontos a reakció során a pH jó szabályozhatósága. Az alkalmazott módszerrel arra is van lehetőség, hogy a képződő részecskéket ezüsttel dópolják, AgNO₃ oldat segítségével. A puffer NaOH tartalma tölti be a reaktáns szerepét, kevertetés mellett lassan csepegtetik az elegyhez, melynek hatására megjelennek a nanorészecskék finom, fehér csapadék formájában. Szűrik, mossák, szárítják, majd 400°C-on elektromos kemencében hőkezelik a terméket.

Pompermayer [38] is megemlíti egy cink-szulfátból kiinduló a szintézis módszert.

3.6.3. Cr_2O_3 nanorészecskék mérését zavaró izobár hatások (^{52}Cr)

Rakesh és társai [39] elektrokémiai eljárással végezték a króm(III)-oxid részecskék szintézisét. Munkájuk során a $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -ot kénsavval redukálták, majd az így keletkező $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ -ot Cr_2O_3 -dá alakították. Ehhez Pt/Cr anódot és Pt katódot alkalmaztak.

Khamlich és csoportja [40] a Vayssieres and Manthiram által kidolgozott szintézismódszert alkalmazta króm/króm(III)-oxid mag-héj szerkezetű nanorészecskék előállítására, melynek kiindulási anyaga a kálium krómszulfát dodehidrát ($\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$).

4. Kísérleti rész

4.1. A műszer leírása és a mérés során alkalmazott beállítások és standardok

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 *MicroMist* 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) 1-7 ms, a teljes mérési idő 100 s volt, így egy mérés alkalmával 10000-30000 esemény detektálására volt lehetőség.

Az arany nanoszolok 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 kereskedelmi forgalomból beszerezett fém-oxid nanorészecskék MK Impex Corp. (Kanada) gyártmányú, por formájú standardok voltak, melyeket ioncserélt vízben szuszpendáltam. A hematit standardok mérete 20, 30 illetve 96 nm volt. Az utóbbi szol formájában állt rendelkezésre, amelyet Tombácz Etelka professzorasszony csoportja szintetizált. Cink-oxid standardból öt méretet sikerült vásárolnunk (20, 30, 40, 60 illetve 240 nm), valamint Prof. Dr. Dékány Imre és Dr.

Ábrahám Nóra bocsájtott rendelkezésemre ZnO szolokat, míg króm(III)-oxidból csak két standardot (60 és 90 nm) sikerült beszerezni. A fém-oxid szolok stabilitását minden esetben poliakrilsavval (Sigma-Aldrich, USA) biztosítottam. A szolok stabilizálását UV-Vis spektrofotometriával ellenőriztem (Jenway 6405, UK).

A nanoszol minták készítéséhez ioncserélt vizet (Millipore Elix Advantage 3 + Synergy, USA), 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 eredményeképpen nyert adatokat az OriginLab Origin 8.6 (USA) szoftverének segítségével értékeltem ki és ezzel készítettem el az ábrákat is.

4.2. Az SP-ICP-MS módszer optimális működésének feltételei

4.2.1. A részecske tartózkodási idejének hatása a jelre

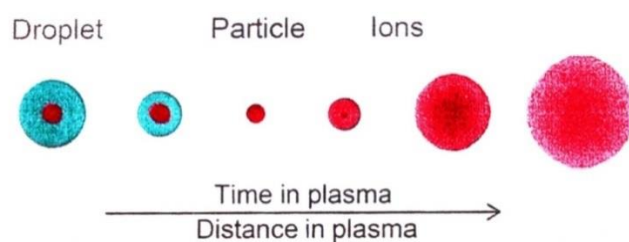
A szuszpendált részecskét tartalmazó csepp átalakulásának folyamatát a plazmában a **6. ábra** szemlélteti. Az egyedi részecske ICP-MS jele függ attól, hogy az előbb említett folyamat mely szakaszából vesszük a mintázandó részecskéket. Ha a mintázó kónuszt mélyen a plazmába csúsztatjuk, akkor a csepp 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 vivőgázárammal. Tehát minél több időt tölt el egy részecske a forró plazmában annál több ion keletkezik, nagyobb a csúcs területe. Amikor teljesen elpárolg a folyadék a

részecskéről nem keletkeznek újabb ionok, a csúcs gyorsan szélesedni kezd a bekövetkező diffúzió hatására [7].



6. 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, amely nem kerül 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 érzékenysége és a részecskéket tartalmazó szuszpenzió érzékenysége 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 használatakor 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 standard 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 standard szuszpenzió, monodiszperz részecskék vagy a kalibráló oldat monodiszperz cseppjei állnak rendelkezésünkre [9].

4.2.2. Mérés precizitása és a részecske méret szerinti eloszlása

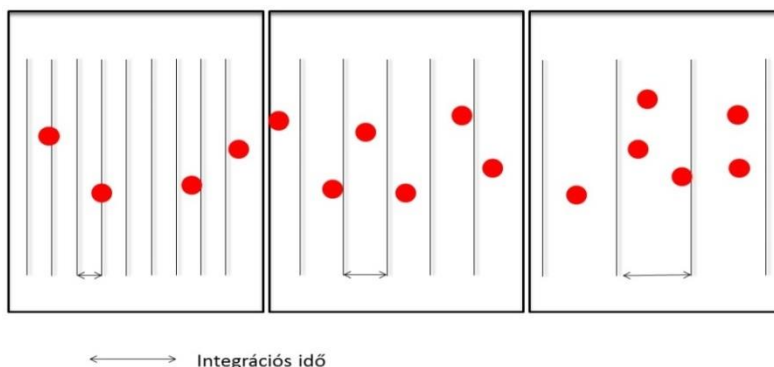
Többféle összefüggés is felírható a részecsketömeg és az ICP-MS jel között, amelyek hatással lehetnek az SP-ICP-MS bázison mért keskeny részecskeméret eloszlásokra. A plazmába lépő aeroszol cseppek méreteloszlása széles tartományba esik. A csepp méretétől függően a plazmában töltött idő alatt változó mértékben történik meg az oldószer elpárologtatása. 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 részecskeméretekből 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 4.2.1. fejezet 1.) pontja szerint végeztem el.

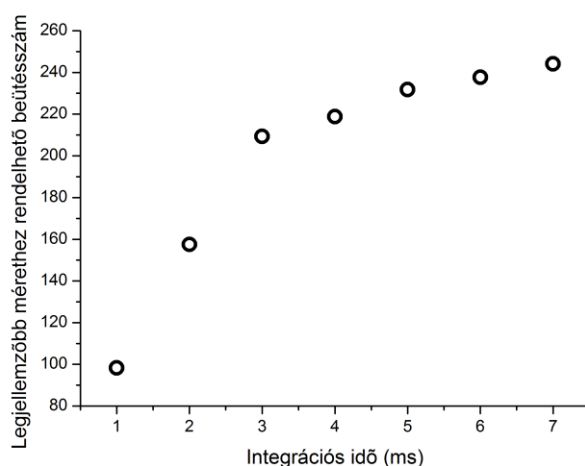
4.2.3. Az integrációs idő és a részecske koncentráció kapcsolata

Esetünkben az az optimális, ha egy integrációs időegység alatt egy darab nanorészecske lép be és kerül detektálásra. Ha 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 $100\ \mu\text{s}$ lehet, azonban a gyártó által kiadott alkalmazási útmutató ilyen típusú mérésekre 3 ms-os integrációs idő használatát javasolja, feltehetően azért, mert az ionfelhő „detektoron való áthaladása” ennél nem sokkal rövidebb időt igényel. 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 (**7. ábra**).



7. ábra. Az integrációs idő hatása állandó részecskekoncentráció esetén

A **8. ábrán** bemutatott adatokat a 40 nm-es arany standard mérésével nyertem, a szolok koncentrációja minden esetben $5 \cdot 10^4$ /mL volt. Az eredmények azt mutatják, hogy 1 illetve 2 ms-os integrációs idő alkalmazása esetén a részecskékből képződő ionfelhőket darabokban detektáljuk, tehát az individuális részecske jele nem fér bele az integrációs időbe, a részecske jele 2 ms-nál szélesebb. Megfigyelhető továbbá az ábrán egy „törés”, ami arra enged következtetni, hogy 3 ms-os integrációs idő (vagy hosszabb) mellett ilyen részecskeméret és koncentráció esetén az individuális részecskék detektálása jól kivitelezhető SP-ICP-MS módszerrel.

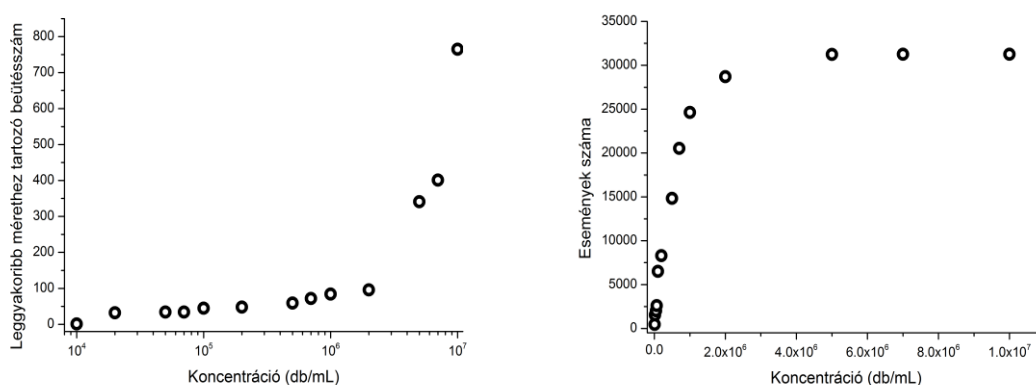


8. ábra. Az integrációs idő hatása állandó részecsekoncentráció esetén

4.2.4. Részecsekoncentráció állandó integrációs idő mellett

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 rosszabbodik, hiszen kevesebb eseményen alapul majd a hisztogram. Ezzel szemben, ha kellően megnöveljük a mérés teljes 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 (**9. ábra**). Ebben a tartományban

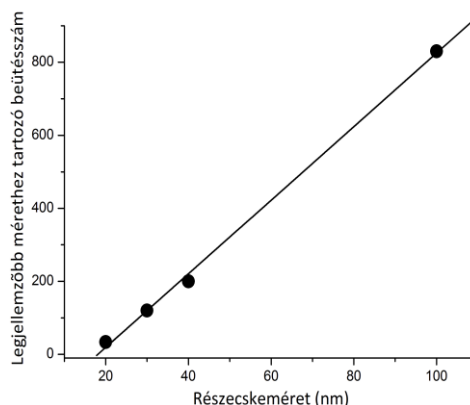
elkészített minták mérése esetén biztosak lehetünk abban, hogy a rögzített jelek közül el tudjuk különíteni az individuális részecskéktől származókat, valamint az egyes eseményekhez tartozó beütésszámok a részecske méretére jellemző értékeket mutatnak. A bemutatott ábrán megfigyelhető, hogy az optimális koncentrációtartományon belül mért hisztogram csúcsok helyzete jó közelítéssel nem függ a koncentrációtól. A hisztogram egyes oszlopainak magassága a különböző méretű részecskék mennyiségét tükrözi. A 9. ábrán bemutatott minták mérését 3 ms-os integrációs és 100 s-os mérési idővel végeztem.



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

4.2.5. A kimutatható legkisebb részecskeméret meghatározása

Elkészítettem a részecskeméretre vonatkozó kalibrációs görbét, **(10. 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 $5 \cdot 10^5$ /mL részecskekoncentrációt, 3 ms-os integrációs időt és 100 s-os mérési időt alkalmaztam.

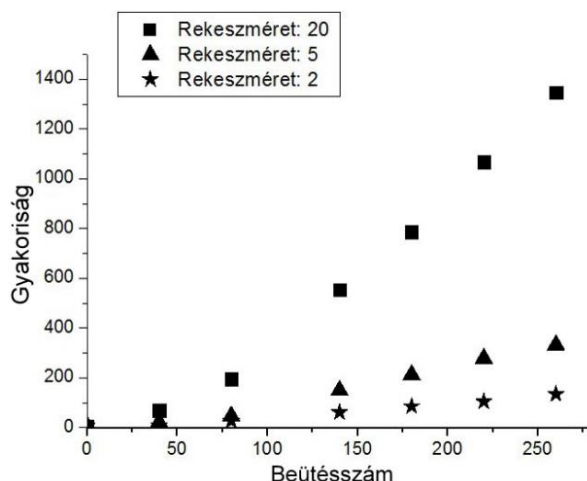


10. ábra. Részecskeméret kalibráció arany nanorészecskék esetén

4.2.6. A hisztogramok rekeszméretének változtatása

A **11. 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 nyerhető jobb felbontású ábra pontosabb eredményt ad. Nagy rekeszméret használatával tehát 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.



11. ábra. A rekeszméret változtatásának hatása a hisztogramra

4.3. A nanoszolok stabilitásának ellenőrzése

A szilárd nanorészecskéket vízben diszpergeáltam a mérések előtt. A szolok stabilizálására is szükség volt, hiszen az SP-ICP-MS mérések ideje alatt célszerűen nem kellene számottevően aggregálódnia és ülepednie a minta szoloknak. Érdekes megemlíteni ugyanakkor, hogy a fentebb leírt okok miatt az SP-ICP-MS mérés technikák esetében egy kismértékű ülepedés viszonylag kevés problémát okozna, hiszen a számkoncentráció csökkenésének (ami a részecskék kiülepedésével állna be a felszívott mintarészletben) aránylag kevés hatása van a statisztikára. Ez alól persze kivételt képez az eset, amikor az ülepedés az aggregáció miatt következik be, mert az a primer részecskeméret meghatározását akadályozza.

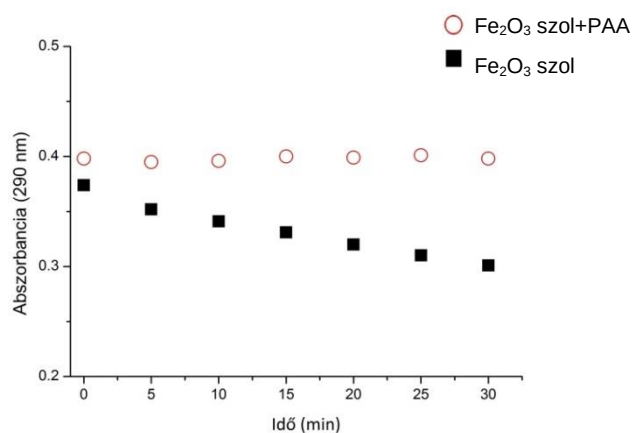
A fém-oxid szolok stabilizálásával kapcsolatban főként hematit és ZnO részecskéken végeztem az előkísérleteket. A stabilizálást a pH beállításával, citromsav hozzáadásával és poliakrilsavval is teszteltem, de a legjobb eredményeket egyértelműen poliakrilsavval értem el. A stabilitást UV-Vis spektrofotometriával (és részben pásztázó elektronmikroszkópiával) igyekeztem ellenőrizni különböző részecskeméret, részecskekoncentráció és adalék koncentráció mellett.

A poliakrilsavas, rendszeres kísérletek esetében az eredményeket a 96 nm-es hematit, a 240 nm-es cink-oxid és a 90 nm-es króm-oxid standardok esetén a **12-14. ábrák** mutatják be. A monitorozást a legintenzívebb elnyelést mutató hullámhosszakon végeztem, amelyeket a felvett spektrumok alapján választottam ki. Itt

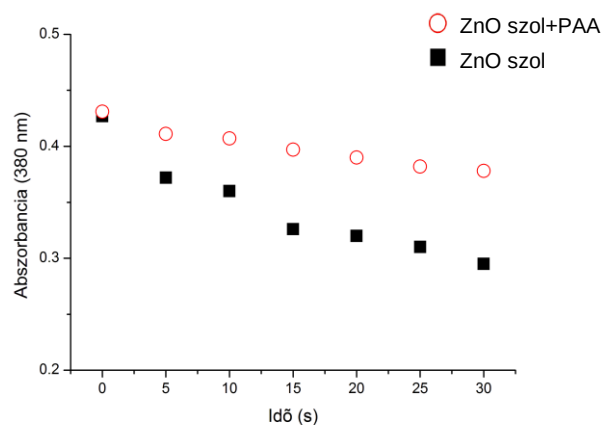
jegyzem meg, hogy megkíséreltem a kapott abszorpciós spektrumok illesztését is elvégezni szoftveres úton, a plazmon rezonancia modellen alapuló számításokat végző MiePlot 3.3 programmal. Az illesztés ellenőrző becslést tudna adni a jellemző részecskeméretre vonatkozóan. Ezek a számítások azonban zátonyra futottak, aminek valószínű oka az itt vizsgált fém-oxid típusú részecskék eltérő viselkedése és anyagi/optikai jellemzői a szokásosan vizsgált fém részecskéktől. Az UV-Vis spektrofotometriás monitorozáshoz meg kellett találni a megfelelő részecskekoncentrációt is, ami már mérhető abszorbanciát (extinkciót) eredményez. Ezt a jelen részecskék esetében min 10^7 /mL koncentráció környékén találtam meg.

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 részecskékkal és mekkora részecske koncentrációval dolgoztam. A jelen kísérletben a részecske koncentráció 10^9 /mL volt.

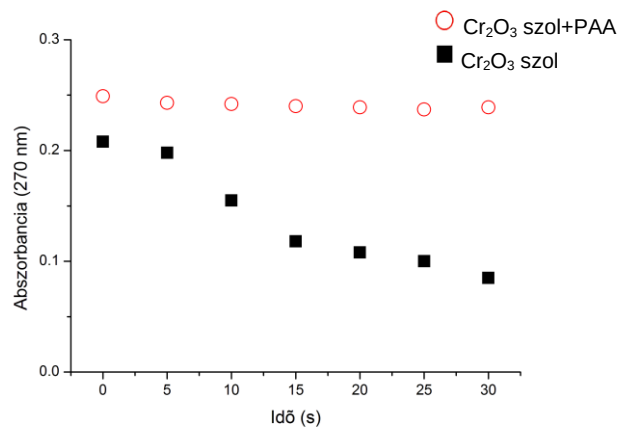
Megfigyelhető, hogy a stabilizált részecskéket tartalmazó szolok fényelnyelése gyakorlatilag nem változott a vizsgálat ideje alatt. Egyedül a ZnO részecskék esetében látható kismértékű, mintegy 10% jelcsökkenés, ennek oka a részecske nagy (240 nm) méretéből ered. Amennyiben tehát az SP-ICP-MS mérés nem 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 hematit szol esetén, ellenőrizve a stabilitás állandóságát a hígítás hatására is (**15. ábra**). Mindezek alapján megállapítható, hogy a stabilizálás poliakrilsavval sikeres.



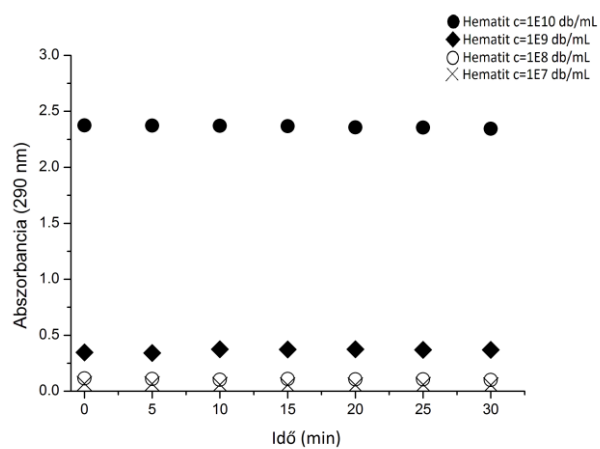
12. ábra. Hematit szol (d=96 nm) stabilitásának vizsgálata UV-Vis spektrofotometriás módszerrel



13. ábra. ZnO szol (d=240 nm) stabilitásának vizsgálata UV-Vis spektrofotometriás módszerrel



14. ábra. Cr₂O₃ szol (d=90 nm) stabilitásának vizsgálata UV-Vis spektrofotometriás módszerrel



15. ábra. Hematit szol (d=96 nm) stabilitásának vizsgálata UV-Vis spektrofotometriás módszerrel, 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 és a koncentrációval is. Hígítás esetén viszont a részecskék felületükön viszik magukkal a polimer molekulákat, így akár több nagyságrendnyi hígítás esetén is stabil marad a szol. Ez alapján a PAA koncentrációt mindig igyekeztem úgy beállítani, hogy az a legnagyobb méretű részecske számára is elegendő legyen, még a legnagyobb koncentrációban is (ezért is végeztem a fenti stabilitás vizsgálatot a legnagyobb rendelkezésre álló részecskeméretekkel). Azt, hogy a PAA adagolása a szükséges koncentrációban nem okozza a háttér tömegspektrum jelentős emelkedését (pl. a C tartalmú adduktumok csúcsainak megnövekedése), szintén ellenőriztem. Ennek kedvező eredménye a későbbi, **16. ábrán** látható.

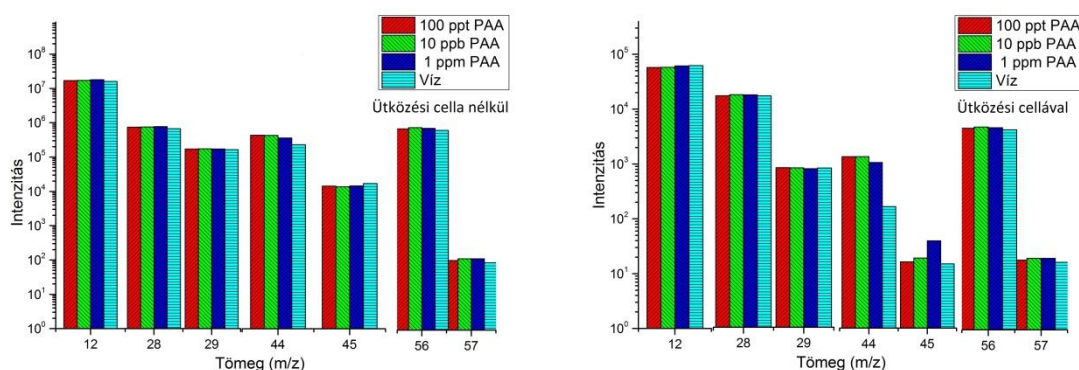
4.4. Hematit nanoszolok vizsgálata SP-ICP-MS módszerrel

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 mérésére az ^{56}Fe (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 $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$ mennyisége nem befolyásolható a mérés során, folytonos zavarást jelent, amely a TRA profilgömbben 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.

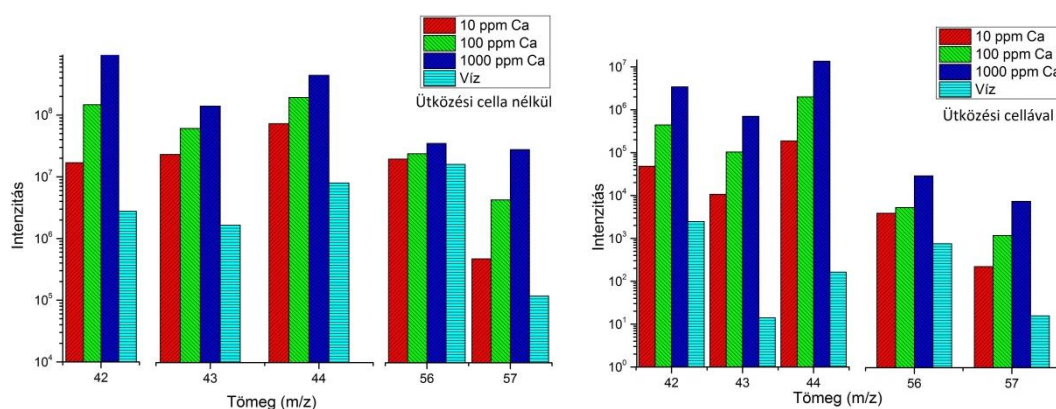
Három különböző alkalommal felvettem a víz időfüggő profilját az 56-os tömegszámra, ami tudjuk, hogy kizárólag a $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$ mennyiségét tükrözi. Ezekből az eredményekből az kiderült ki, hogy a mérés reprodukálhatósága nem jó, és a kialakuló zavaró hatás mértéke több nagyságrenddel nagyobb, mint a részecskék által szolgáltatott jel. A **16. 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 sem terheli spektrális zavarással a mérést.



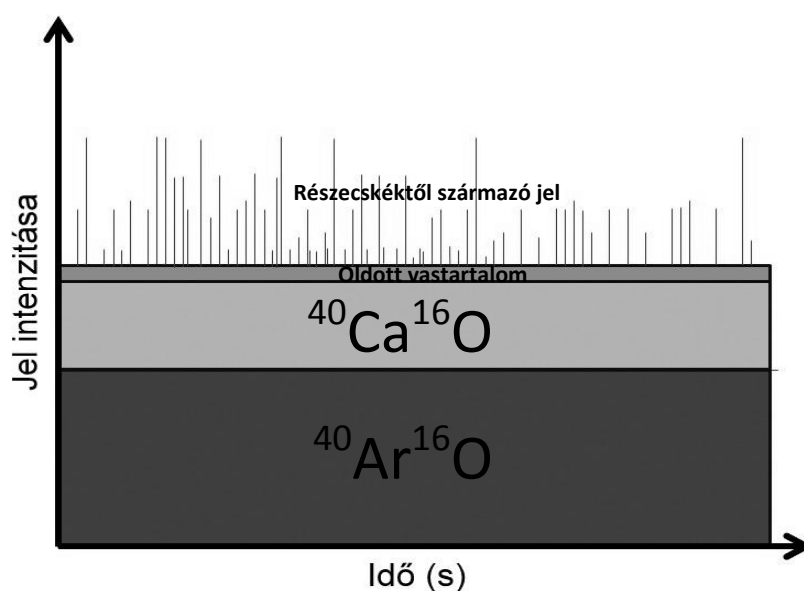
16. ábra. Különböző koncentrációjú PAA oldatok ICP-MS spektrumai ütközési cellával és anélkül

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 ($^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}$). A **17. ábrán** megfigyelhető, hogy ez a hatás valóban fellép, azonban az izobár interferenciát okozó CaO és az ArO mennyiségét több mint két nagyságrenddel képes lecsökkenteni az ütközési cella.



17. 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” koncentráció 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.

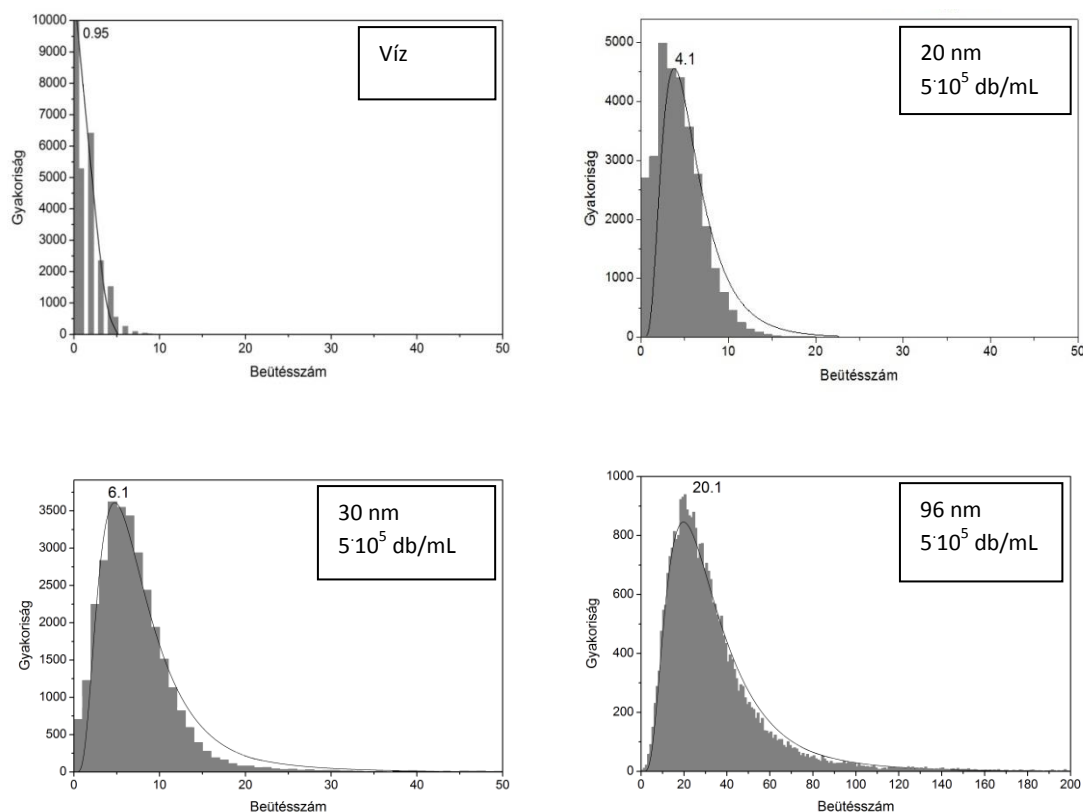


18. ábra. ^{56}Fe tartalmú nanorészecskék mérését zavaró effektusok

4.4.1. Hematit részecskék mérése ütközési cella alkalmazásával

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 korrekció sem egyszerű, hiszen nagy hibával terhelheti az eredményt. Míg az arany nanoszolok esetén hígítással szét lehetett választani a háttérjelet a részecskék jelétől (a hisztogramon két csúcs jelenik meg), 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 **(16. 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 ábra sorozaton is látható **(19. ábra)**, a részecskéktől származó jelek ilyenkor nagyon kicsik, de mivel a mérések ismételhetősége nagyon jó, ezért ezek is megbízhatóan mérhetők. Az ismételhetőség mértékére a későbbiekben részletesen kitérek.



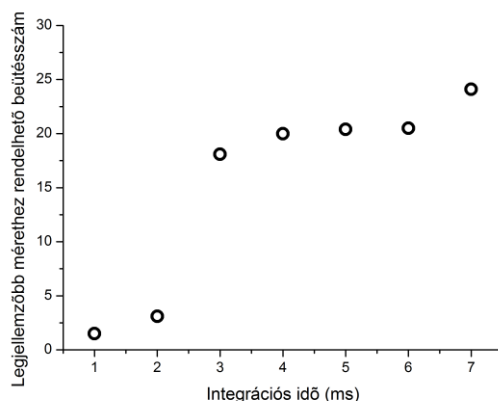
19. ábra. A víz és a különböző részecskeméretű hematit szolok hisztogramjai ütközési cella alkalmazásával

4.4.2. Az integrációs idő hatása a jelre ütközési cella alkalmazásakor

Megvizsgáltam az integrációs idő változtatásának hatását a hematit nanorészecskék esetén is. Mivel megállapítottam, hogy a Fe_2O_3 részecskék mérése ütközési cella használatával jó eredménnyel kivitelezhető, ezért ezeket a kísérletekhez is ezt az üzemmódot választottam. A vizsgált szolok 96 nm-es részecskéket tartalmaztak, a koncentráció pedig minden esetben $5 \cdot 10^4$ /mL volt.

Az **20. ábra** az arany nanorészecskékkel analóg módon elvégzett kísérletek eredményeihez hasonló képet mutat. Egy illetve két ms integrációs idő alkalmazása esetén a részecskékből képződő ionfelhőket darabokban detektáljuk, az individuális részecske jele nem fér bele az integrációs időbe, tehát a részecske jele 2 ms-nál szélesebb. Megfigyelhető továbbá az ábrán egy „törés”, ami arra enged következtetni, hogy 3-6 ms-os integrációs idő mellett ilyen részecskeméret és koncentráció esetén az individuális részecskék detektálása jól kivitelezhető SP-ICP-MS módszerrel. Ebben az esetben integrációs időegységenként

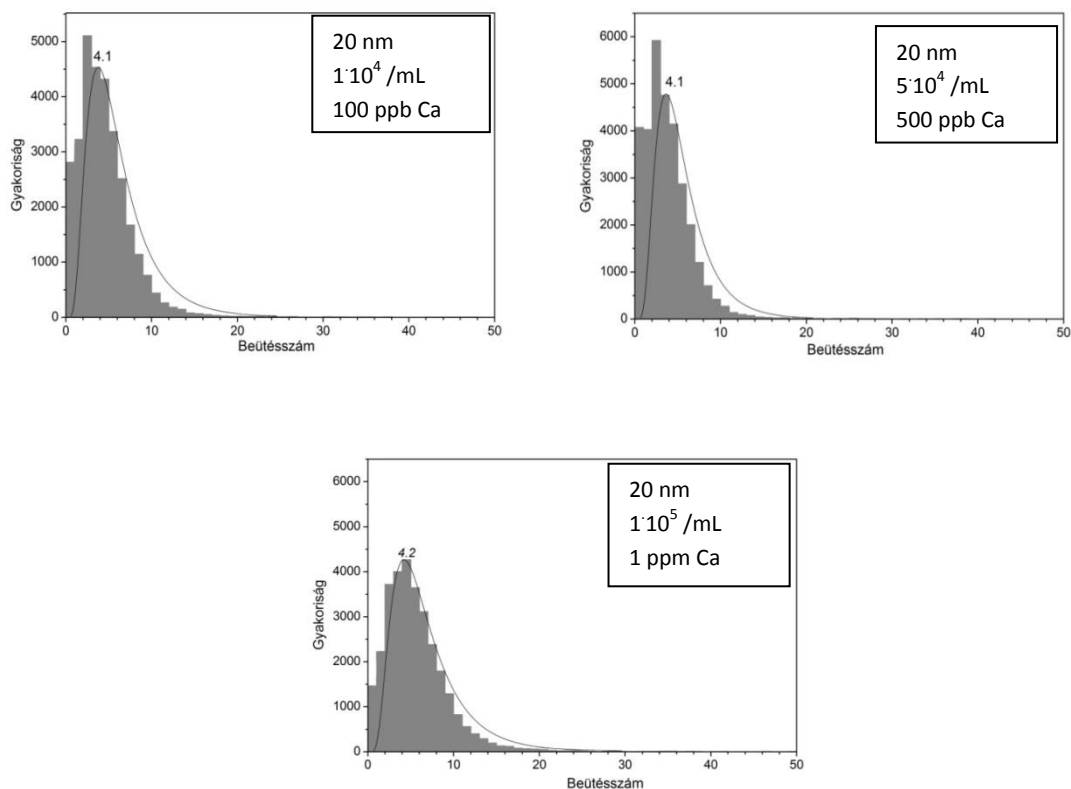
egy részecskétől származó jelet detektálunk. Ha ezt az értéket 6 ms-nál nagyobb értéknek választjuk, akkor egy integrációs időegység alatt egynél több részecske ionfelhője kerül detektálásra.



20. ábra. Az integrációs idő változtatásának hatása a jelre 96 nm-es hematit nanorészecskék esetén ütközési cella alkalmazásával

4.4.3. Hígítás hatása a hisztogramra

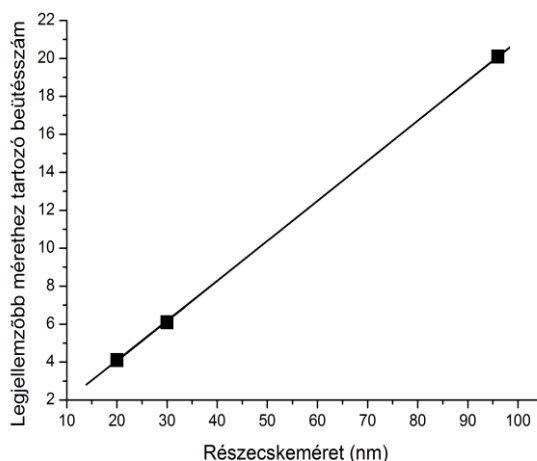
Egy ismeretlen minta esetén az oldott anyag mennyiség hozzájárulásának csökkentésére a legkézenfekvőbb megoldást a hígítás jelenti. Ennek hatását mutatom be a következőkben a 20 nm-es hematit részecskék példáján ütközési cella alkalmazásával. A kiindulási mintában a részecskekoncentráció $1 \cdot 10^5$ /mL, a Ca^{2+} koncentráció pedig 1 ppm volt. Ebből készítettem egy 2x és egy 10x hígítást. Az eredményeket a **21. 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 **21. ábrán** az illesztett görbék maximumai jó közelítéssel ugyanazon a helyen találhatók.



21. ábra. Hígítás hatása a hisztogramokra a 96 nm-es hematit nanorészecskék esetében

4.4.4. Részecskeméret kalibráció hematit nanorészecskékre

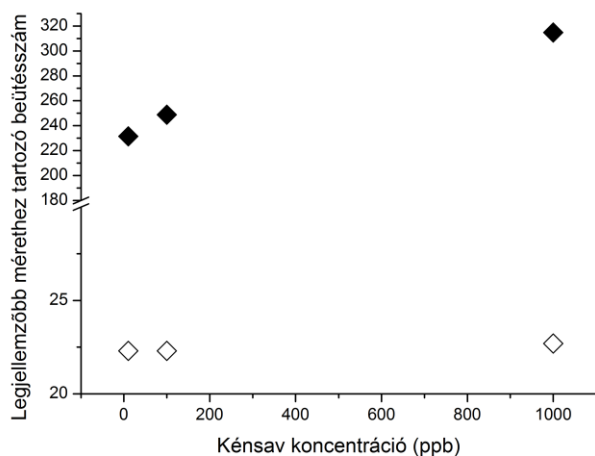
Elkészítettem a részecskeméret kalibrációs görbét is (**22. ábra**), amely alapján meghatározható volt a legkisebb kimutatható részecskeméret is. Ez most 13 nm-nek adódott. Ez az adat nagymértékben hasonló a más, pl. arany, nanorészecskékkel kapható eredményekhez, vagyis elmondható, hogy az ütközési cella használata nem rontja jelentősen az SP-ICP-MS módszer részecske kimutatási képességét.



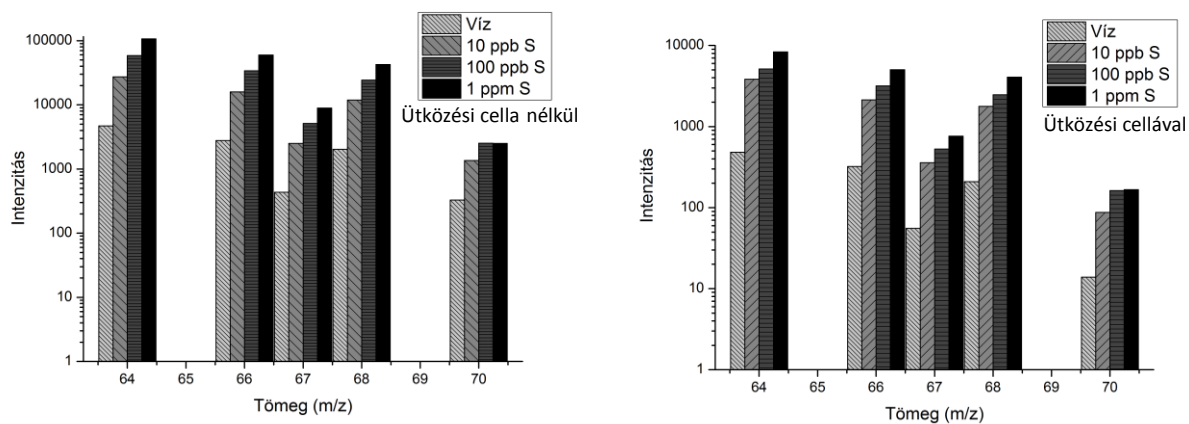
22. ábra. Részecskeméret-kalibráció ütközési cella alkalmazásával hematit részecskék esetén

4.5. Cink-oxid nanorészecskék vizsgálata SP-ICP-MS módszerrel

Mint azt már említettem, a minta a mérendő részecskéken kívül tartalmazhat olyan komponenseket is, amelyekből további interferenciát okozó többatomos ionok képződése lehetséges. A cink-oxid típusú nanorészecskék szintézisére kidolgozott eljárásokat tanulmányozva számos helyen találkoztam S tartalmú segédanyagok alkalmazásával, amely okot ad arra a feltételezésre, hogy az izobár zavaró hatást a kéntartalom is fokozhatja (64-es tömegszámon mérve pl. $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$, $^{32}\text{S}^{32}\text{S}$, $^{34}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$). A **24. ábrán** megfigyelhető, hogy az izobár interferenciát okozó specieszek mennyiségét több mint két nagyságrenddel képes lecsökkenteni az ütközési cella. A **24. ábrán** megfigyelhető, hogy a zavarást fokozó kénsav koncentráció növelésével a detektált jelek is nőnek az érintett tömegszámokon. Az ütközési cella alkalmazása több mint két nagyságrenddel lecsökkentette a detektált jelet, akárcsak a hematit nanorészecskék mérése esetén. A **23. ábrán** azt láthatjuk, minként van hatással a detektált jelekre a mintamátrix kéntartalmának változtatása. Megfigyelhető, hogy az ütközési cella nélküli üzemmódban a koncentráció növekedésével párhuzamosan a nő detektált jel is, amely alapján az eredmények tévesen nagyobb méretű részecskékre engednének következtetni. Ütközési cella alkalmazásával azonban a különböző kéntartalom mellett is közel azonos jelet detektálunk.



23. ábra. ZnO nanorészecskék SP-ICP-MS jelének változása a kéntartalom függvényében ütközési cellával és anélkül



24. ábra. Különböző koncentrációjú kénsav oldatok ICP-MS spektrumai ütközési cellával és anélkül

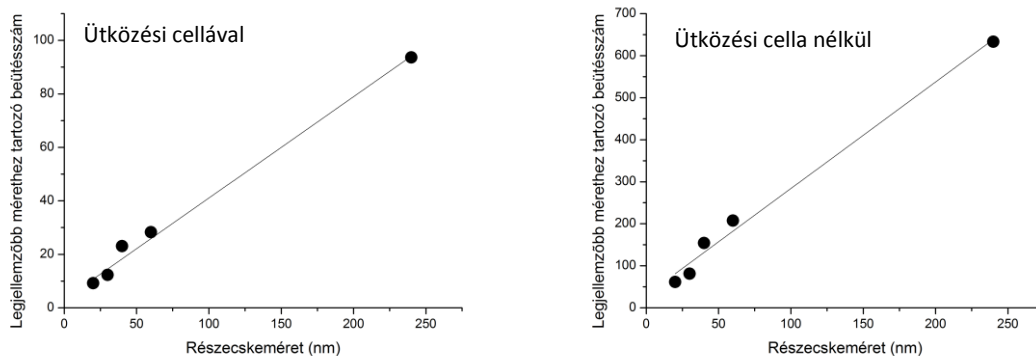
Cink-oxid nanorészecskékből öt különböző méretű (20, 30, 40, 60, 240 nm) standard állt rendelkezésemre. Méréseimet ütközési cella használatával és anélkül is elvégeztem, amelyek alapján azt a következtetést vontam le, hogy a vártaknak megfelelően az ütközési cella nagymértékben lecsökkentette a detektált jelet, de ennek ellenére a kapott eredményekből elvégezhető volt a részecskeméret kalibráció. Hematit nanorészecskéktől eltérően az ütközési cella nélkül végzett kísérletek is jó eredményt mutattak, a mért pontok

szórása csekély volt, így a méretkalibráció kivitelezhetőnek bizonyult ebben az üzemmódban is.

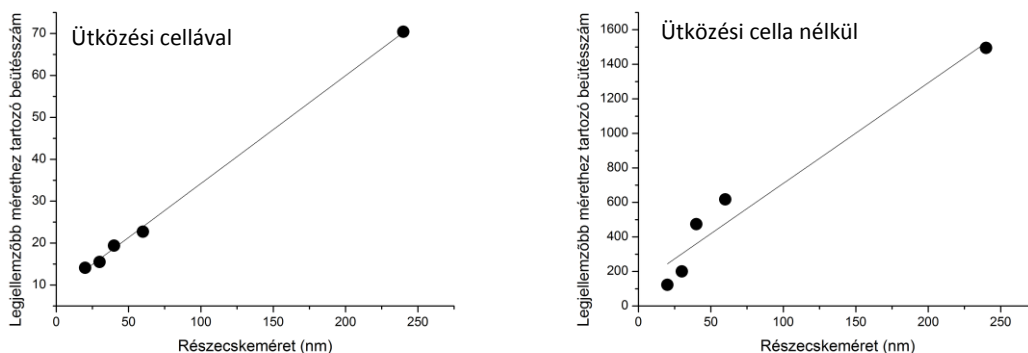
4.5.1. Részecskeméret kalibráció cink-oxid nanorészecskékre

Cink esetében a méréseket két izotópon (^{64}Zn , ^{66}Zn) is elvégeztem (25-26 ábrák). Ezek alapján megfigyeltem, hogy a 64-es tömegszámon mért nanorészecskék SP-ICP-MS jelei jóval nagyobbak, mint a 66-os tömegszámon mértéké. Ez a tény összhangban van a vizsgált izotópok előfordulási gyakoriságával. A részecskeméret kalibráció pontjai nagyobb szórást mutattak ZnO esetén mint hematit illetve az arany nanorészecskék ütközési cellás mérésekor. Ez leginkább a 64-es tömegszámon, ütközési cella nélkül végzett kísérletek esetén tűnik ki, ennek oka, hogy a tömegspektroszkópiás mérést megnehezítő izobár zavaró hatás ezen a tömegszámon a legjelentősebb mértékű. A víz tömegspektruma (24. ábra) ezt támasztja alá, mert 64-es tömegszámnál mutatkozik meg a legintenzívebb jel.

A legkisebb kimutatható részecskeméret 15 illetve 18 nm-nek adódott a két izotóp esetén mindkét üzemmódban.



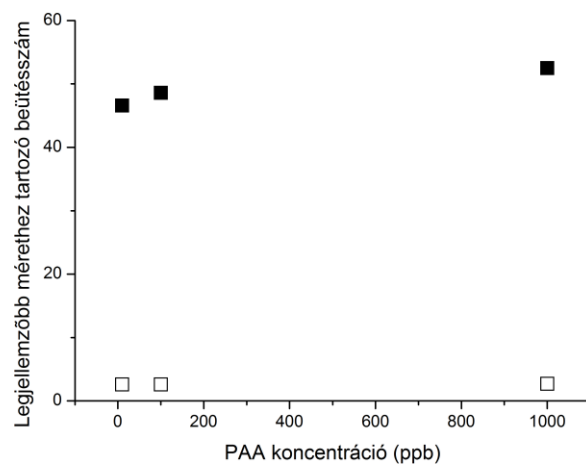
25. ábra. Részecskeméret kalibráció ZnO nanorészecskék esetén ütközési cella használatával és anélkül 66-os tömegszámon



26. ábra. Részecskeméret kalibráció ZnO nanorészecskék esetén
ütközési cella használatával és anélkül 64-os tömegszámon

4.6. Króm(III)-oxid nanorészecskék vizsgálata SP-ICP-MS módszerrel

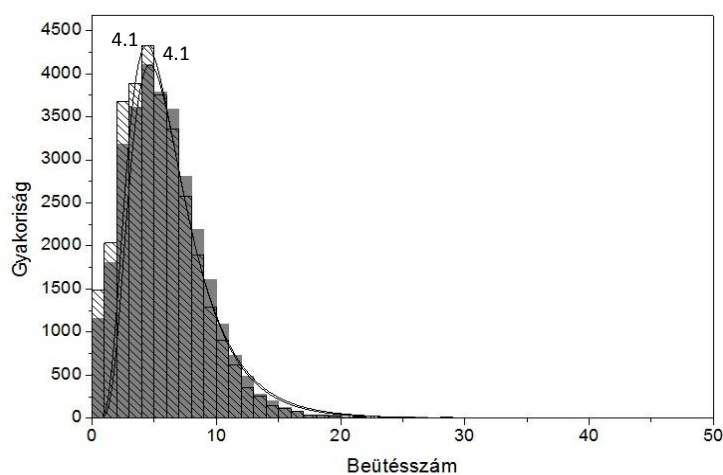
Króm(III)-oxid nanorészecskékből csak két méretben tudtunk standardokat beszerezni, ami némiképpen korlátozta a végrehajtható kísérletek számát illetve megbízhatóságát. Az előzőekben említett fém-oxidokhoz hasonlóan Cr_2O_3 részecskék esetén is megvizsgáltam (**27. ábra**) a mátrix komponenseitől származó izobár interferenciát fokozó hatásokat (**3. táblázat**) mindkét üzemmódban. Azt tapasztaltam az eredmények kiértékelésekor, hogy a vizsgált koncentrációtartományban a széntől nem várható jelentős mértékű izobár interferencia. Ezen következtetés mellett a **27. ábrán** az ütközési cella okozta nagymértékű jelcsökkenést is megfigyelhetjük. Összességében elmondható, hogy néhány ppm-es szénkoncentráció mellett nem feltétlenül célszerű ütközési cellát alkalmazni, hiszen az izobár zavaró hatás nem eredményez jelentős effektust a mérés során.



27. ábra. Cr_2O_3 nanorészecskék SP-ICP-MS jelének változása a széntartalom függvényében ütközési cellával és anélkül

4.7. Ismételhetőség

A **28. ábra** a 20 nm-es hematit részecskék példáján szemlélteti a mérés ismételhetőségét 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.



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

5. Összefoglalás

Munkám elsődleges célja az volt, hogy tanulmányozzam az SP-ICP-MS módszer alkalmazási lehetőségeit olyan fém-oxid típusú részecskék (Fe_2O_3 , ZnO és Cr_2O_3) vizsgálata esetében, amelyek 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 is teszteltem.

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 az általam vizsgált fém-oxid nanorészecskék esetén számunkra jól bevált a poliakrilsav stabilizálószer használata. Kísérleteim szerint a poliakrilsav hozzáadása nem okoz zavaró hatásokat az SP-ICP-MS mérések során.

Mindhárom fém-oxid mérésével kapcsolatban elmondható, hogy az ütközési cella hatékonyan, több nagyságrenddel lecsökkenti a zavarást okozó többatomos ionok hatását. Annak ellenére, hogy a cella a nanorészecskéktől származó jeleket is jelentősen lecsökkenti, a mérési adatok nagyon jó ismételhetősége miatt az SP-ICP-MS mérés így is sikeresen elvégezhető.

Megállapítottam, hogy a fém-oxid szolok mérése a fent részletezett megállapítások figyelembe vételével sikeresen kivitelezhető SP-ICP-MS módszerrel. Méréseim szerint a legkisebb kimutatható részecskeméret 13-18 nm, ami nagyjából megfelel a pásztázó elektronmikroszkópiával jól vizsgálható legkisebb részecskeméretnek. A mérések ismételhetősége nagyon jónak bizonyult, a részecskeméret eredmények szórása kisebb, mint 0,3%. Ismeretlen szolok esetén a részecskekoncentráció meghatározására a legalkalmasabb módszer az SP-ICP-MS mérések mellett végzett hígítási eljárás alkalmazása.

6. Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretném köszönetemet kifejezni témavezetőmnek, Dr. Galbács Gábornak, aki tanácsaival és szakértelmével segítette az elvégzett kísérletek megtervezését, valamint időt nem sajnálva türelemmel és pozitív hozzáállással kezelte a felmerülő problémákat.

Köszönöm Metzinger Anikó segítségét is, aki az ICP-MS műszer használatával kapcsolatban látott el sok hasznos tanáccsal.

Köszönettel tartozom Prof. Dr. Tombácz Etelkának, aki rendelkezésünkre bocsátotta a kutatócsoportjuk által előállított hematit szolt, amelyet az egyik standardként használtam, és munkámat sok tanáccsal segítette.

Nagyon köszönöm Prof. Dr. Dékány Imrének és Dr. Ábrahám Nórának, hogy a kísérletek számára monodiszperz ZnO nanoszolokat bocsájtottak rendelkezésemre.

Végül, de nem utolsósorban Juhászné Szalóki Magdolnának (Magdinak) tartozom hálával a sok technikai tanácsért, a sok-sok megtisztított lombikért, valamint hogy kedvességével kellemessé tette a labormunkát.

7. 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, 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 projects in the European NanoSafety Cluster, **2013**
- [14] A. L. Gray, *Analyst*, 100, 289-299, **1975**
- [15] S.H. Tan, G. Horlick, *Appl. Spectrosc.*, 40, 445-460, **1986**
- [16] S. Degueldre, P.-Y. Favarger, C. Bitea, *Anal. Chim. Acta*, 518, 137-142, **2004**
- [17] I. Kálomista, *Tudományos diákköri dolgozat*, SZTE, Szeged, **2014**

- [18] 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**
- [19] L. Földesi, *Tudományos diákköri dolgozat*, ELTE, Budapest, **2008**
- [20] E. Umut: Surface modification of nanoparticles used in biomedical applications, 8. fejezet, *Modern surface engineering treatments* (szerk: Mahmood Aliofkhazraei), *InTech*, **2013**
- [21] H. Hayashi, Y. Hakuta, *Materials*, 3, 3794-3817, **2010**
- [22] E. Borsella, R. D’Amato, F. Fabbri, M. Falconieri, G. Terranova, *Ambiente e Innovazione*, 4-5, 55-64, **2011**
- [23] A. Drmota, M. Drofenik, J. Koselj, A. Žnidaršič: Microemulsion method for synthesis of magnetic oxide nanoparticles, 10. fejezet, *Microemulsions - an introduction to properties and applications* (szerk: Reza Najjar), *InTech*, **2011**
- [24] C.Y. Yina, M. Minakshia, D. E. Ralpa, Z. T. Jiangb, Z. Xiec, H. Guoc, *J. Alloys Comp.* 509, 9821– 9825, **2011**
- [25] D.W. Bahnemann, C. Kormann, M.R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.* 91, 3789-3798, **1987**
- [26] S.S. Kumar, P. Venkateswarlu, V. R. Rao, G. N. Rao, *Internat. Nano Lett.*, 3:30, **2013**
- [27] Nanommune, Quality book, Seventh Framework Programme, Nanosciences, Nanotechnologies, Materials and new Production Technologies, **2011**
- [28] Z. Pei, Y. Zhang, A novel method to prepare Cr₂O₃ nanoparticles, *Mater. Lett.* 62, 504–506, **2008**
- [29] Z. Pei, H. Xu, Y. Zhang, *J. Alloys Comp.* 468, L5–L8, **2009**
- [30] R. Karimiana, F. Piri, *J. Nanostruct.* 3, 87-92, **2013**
- [31] G. Peters, K. Jerg, B. Schramm, *Mater. Chem. Phys.*, 55, 197-201, **1998**
- [32] P. Gibot, L. Vidal, *J. Eur. Ceram. Soc.* 30, 911–915, **2010**
- [33] Ábrahám N.: Kétdimenziós rendezett cink-oxid nanostruktúrák optikai és fluoreszcenciás tulajdonságai, Doktori értekezés, *SZTE TTIK*, **2013**

- [34] M. Mohapatra, D. Behera, S. Layek, S. Anand, H. C. Verma, B. K. Mishra, *Cryst. Growth Des.* 12, 18–28, **2012**
- [35] P. V. Finotelli, D. A. Sampaio, M. A. Morales, A. M. Rossi, M. H. Rocha-Leão, *Braz. J. Chem. Eng.* 25, 759-764, **2008**
- [36] E. Kroll, F. M. Winnik, *Chem. Mater.*, 8, 1594–1596, **1996**
- [37] A. Matei, I. Cernica, O. Cadar, C. Roman, V. Schiopu, *Int. J. Mater. Forming*, 1,1, 767-770, **2008**
- [38] N. B. Pompermayer, M. B. Porto, E. F. Souza, *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 7, 1878-1883, **2013**
- [39] Rakesh, S. Ananda, Netkal M. Made Gowda, *Mod. Res. in Cat.*, 2, 127-135, **2013**
- [40] S. Khamlich, O. Nemraoui, N. Mongwaketsi, R. McCrindle, N. Cingo, M. Maaza, *J. Phys. B.*, 407, 1509-1510, **2012**

Nyilatkozat

Alulírott Kálomista Ildikó Vegyész MSc szakos hallgató kijelentem, hogy diplomamunkámat a Szegedi Tudományegyetem Természettudományi és Informatikai Karának, a Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszékén készítettem, a Vegyész MSc diploma megszerzése érdekében.

Kijelentem, hogy a dolgozatot más szakon korábban nem védtem meg, saját munkám eredménye, és csak a hivatkozott forrásokat (szakirodalom, eszközök, stb.) használtam fel. Tudomásul veszem, hogy szakdolgozatomat a Szegedi Tudományegyetem könyvtárában, a kölcsönözhető könyvek között helyezik el.

Szeged, 2014. május. 17.

.....
Kálomista Ildikó