



SZENT ISTVÁN EGYETEM

**Plazmaemissziós spektrometriai módszerek és elválasztási
technikák összekapcsolása speciációs analitikai célokra**

DOKTORI ÉRTEKEZÉS TÉZISEI

Fehér Balázs

Gödöll

2009

A doktori iskola

megnevezése: Környezettudományi doktori iskola

tudományága: Környezettudomány

vezet je: Dr. Füleky György
intézet igazgató, egyetemi tanár, a mez gazdasági tudományok kandidátusa
SZIE, Mezőgazdaság- és Környezettudományi Kar
Környezettudományi Intézet
Talajtan és Agrokémia Tanszék

témavezető: Dr. Heltai György
tanszékvezető, egyetemi tanár, az MTA doktora
SZIE, Mezőgazdaság- és Környezettudományi Kar
Környezettudományi Intézet
Kémia és Biokémia Tanszék

.....
.....
Az iskolavezető jóváhagyása

.....
.....
A témavezető jóváhagyása

1. A munka el zményei, a kit zött célok

A mez gazdasági, környezettudomány kutatások egyik kulcskérdése különböz kémiai elemek biológiai szerepének felderítése. A XIX. század közepe óta folyó kutatások els sorban az élelmiszertermelést segít kémiai vizsgálati metodikák kialakítására fókuszáltak. Az elmúlt évtizedekben a növekv környezetterhelés hatására a biológusok és környezetkutatók körében fokozatosan kialakult az a meggy zés, hogy a különböz elemek biogeokémiai ciklusainak feltérképezése nélkülözhetetlen az egészséges és környezetünkkel harmóniában álló emberi életfeltételek megteremtéséhez. Ez a kutatási irány új igényeket támasztott az analitikai kémia módszereivel, eszközeivel szemben is. Az elemspecifikus elemzési módszerek analitikai teljesít képességének növelése mellett kifejl dött az ún. speciációs analitika is.

Az elválasztási, szerkezetazonosítási módszerek és a nagyteljesítmény elemanalitika összekapcsolásával az élet- és környezettudományok igényei szerint választ lehet adni arra a kérdésre, hogy a különböz elemek milyen kémiai formákban jelennek meg a környezetünkben, s az eltér formák milyen biológiai hatással járnak. Az én kutatásaim is ehhez a témakörhöz kapcsolódnak, amennyiben speciációs analitikai módszer és eszközfejlesztéssel foglalkoztam.

PhD-munkám megkezdésekor bekapcsolódtam a doktori munkahelyemen már hosszabb ideje folyó, különböz plazma sugárforrások fejlesztésére alapozott, elemanalitikai és speciációs analitikai módszerek kifejlesztésére irányuló kutatásokba. E kutatások f leg a mikrohullámmal indukált plazma (MIP) sugárforrás adottságainak és alkalmazási lehet ségeinek kihasználását célozták, esetenként az indukált csatolású plazma (ICP) lehet ségeivel összehasonlítva. Doktori munkám célkit zéseit ennek megfelelő en két speciációs analitikai módszerfejlesztéshez, és egy új típusú frakcionálási módszer kidolgozásához kapcsolódva fogalmaztam meg:

1. A stabil nitrogénizotópok ($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$) arányának meghatározására kidolgozott MIP-OES módszer továbbfejlesztése a stabil ^{15}N -izotópos nyomjelzéses vizsgálatok igényeinek megfelelő en. Ennek keretében a korábban alkalmazott mechanikus pásztázó monokromátoros színeképdetektálás helyett a tanszéken kifejlesztett CCD-detektor applikálását, az alkalmazott injektálásos mintabeviteli technikával nyerhet tranzien színeképjelek feldolgozásához szükséges szoftver kidolgozását és a módszer kalibrálását és validálását t ztem ki célul.
2. MIP-OES elem specifikus detektor és ionpárképzéses HPLC elválasztás összekapcsolásával Cr(III)/Cr(VI) speciációs analízisre kifejlesztett módszer továbbfejlesztése, optimalizálása és validálása. Ennek keretében feladatom volt az összekapcsolásra alkalmazott nagynyomású hidraulikus porlasztás optimalizálása (az anyagáramok illesztésének megoldása), a kromatográfiás jelképz ést befolyásoló hatások vizsgálata, és a tranzien kromatográfiás jelképz és feldolgozására alkalmas detektálási módszer applikálása a rendelkezésre álló spektrométerekhez, és az értékeléshez szükséges szoftver kidolgozása.
3. A két különböz speciációs analitikai feladathoz alkalmazott szoftverfejlesztés eredményeképpen egy olyan általánosan alkalmazható programcsomag kifejlesztése, amely:
 - a. kommunikál a monokromátorral és a detektorral,
 - b. beolvassa és tárolja a képz d hullámhossz és id szerint felbontott nagymennyiség adatot,
 - c. képes a gy jtött adatok igény szerinti feldolgozására, kiértékelésére, és grafikus megjelenítésére,

d. képes a kiértékelt adatok exportálására bevett adat- és táblázatkezel alkalmazások számára.

4. Üledékek és talajok nehézfém szennyezésének frakcionálására új típusú szekvens extrakciós eljárást dolgoztak ki munkahelyemen, szuperkritikus CO₂ (SFE), szubkritikus H₂O, és a kettő keverékének egymás utáni alkalmazásával. Az új eljárás validálásában vettem részt, bizonylatolt anyagminta segítségével a BCR ajánlás, és az SFE eljárás kémiai információtartalmát hasonlítottam össze.

2. Anyag és módszer

2.1. Elválasztó módszer a Cr[III]/Cr[VI] speciációs elemzéséhez

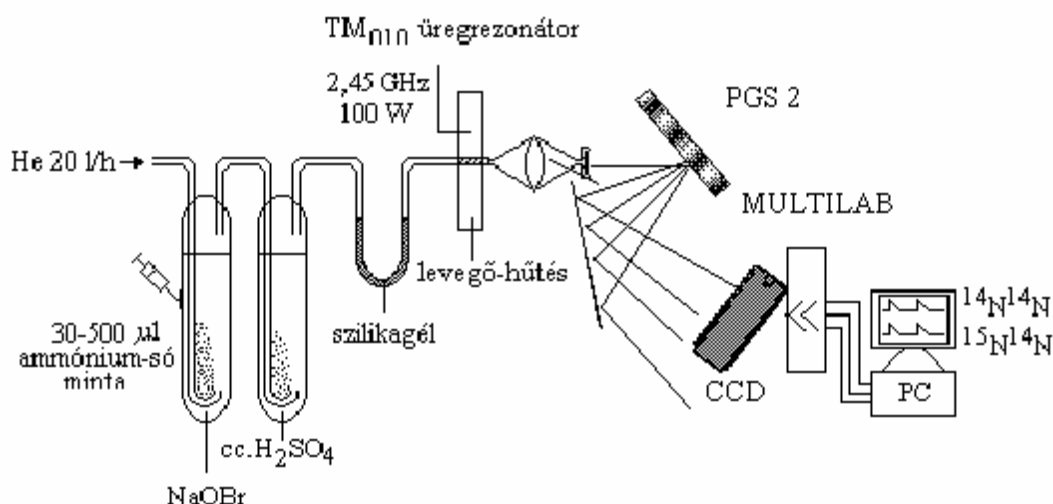
A HPLC elválasztáshoz C18 oszlopot alkalmaztam. A mintához adagolt tetrabutil-ammónium-acetát (TBAAc) reagens a CrO₄²⁻ ionokkal ionpár-komplexet képez, a Cr³⁺ kation nem lép reakcióba, és így késleltetés nélkül áthalad az oszlopon. Metanolos elució esetén a Cr-(VI) forma jelentős késéssel halad át az oszlopon.

2.2. Mintabetáplálási módszerek

2.2.1. N₂-gázfejlesztéses mintabevitel ammónium-sók oldataiból ¹⁵N/¹⁴N speciációs elemzéséhez

Az N₂-gázt a Kjeldahl feltárással kapott ammóniumsó oldatából nátrium-hipobromit reagenssel történő oxidációval állítottam elő.

Az 1. ábrán vázolt berendezésben reakcióedényként NaOBr-oldattal feltöltött gázmosópalack szolgált, ebbe 30-500 µg nitrogént tartalmazó mintaoldatot fecskendeztem, amelyből keletkező N₂-gáz szabadult fel. Ezt a reakcióedényen keresztül folyamatosan átbuborékolatott hélium-viv gáz juttatja az atmoszférikus hélium-MIP-be. A reakcióedény után elhelyezett második, tömény kénsavval töltött gázmosópalack a viv gáz szárítását végezte.



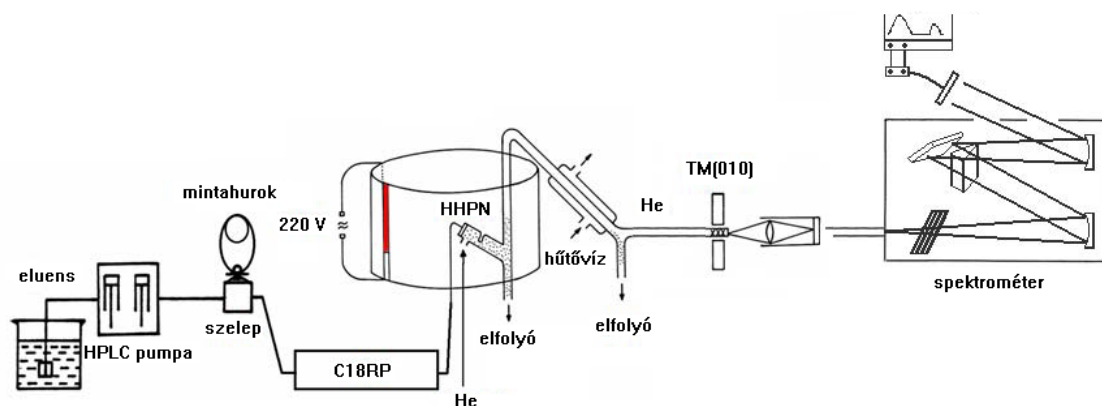
1. ábra N₂-gázfejlesztéses mintabevitel atmoszférikus hélium-MIP-be ammónium-só oldatos oxidációjával

2.2.2. Oldatos mintabetáplálás MIP-be, nagynyomású hidraulikus porlasztással, Cr[III]/Cr[VI] speciációs elemzéséhez

A nagy hatásfokú, HPLC csatlósra közvetlenül alkalmazható a nagynyomású hidraulikus porlasztás (NHP). Nagynyomású (100-200 bar) folyadékot 10-30 µm átmérjű

lyukon átréselve, és a kilépő folyadéksugarat egy megfelelő távolságban (2-4 cm) elhelyezett célgömbön ütköztetve, finom eloszlású aeroszol jön létre, amely az ütköző testet tartalmazó ködkamrában a plazma fenntartó He gázzal keverhető, és a sugárforrásba szállítható.

A porlasztáshoz szükséges nagynyomású folyadékáram a HPLC-pumpa segítségével állítható elő, azaz az NHP-fej közvetlenül illeszthető HPLC rendszerekben az oszlop kimenetéhez. $1 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ folyadékáram és 50% hatásfokú porlasztás esetén a MIP anyagáram terhelési kapacitásához az NHP-t ködkamra és deszolvatáló egységgel lehetett illeszteni. A 2. ábrán bemutatott deszolvatáló egységben radiatív fűtést alkalmaztam, majd vizet távolítottam el a vizsgált a rendszerből.



2. ábra A Cr speciáció során alkalmazott rendszer

2.3. Az alkalmazott emissziós sugárforrás, mikrohullámmal indukált plazma

2.3.1. Generátor

Kísérleteimhez GMW24DR 302 típusú, 2450 ± 20 MHz frekvencián működő mikrohullámú generátort használtam.

2.3.2. Rezonátor

Kísérleti munkám során víz- és sűrített levegőhűtést, sárgarézből készült 88 mm belső átmérőjű TM(010) módusú hengeres üreg-rezonátort használtam 15 mm belső hengermagassággal.

2.3.3. Torch

Hereaus Suprasil minőségű kvarc kislépcsős csövet alkalmaztam, 5 mm külső, 3 mm belső átmérővel.

2.4. Spektrométerek

2.4.1. PGS-2 rácsspektrográf CCD-detektorral ellátva, $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ izotóparány meghatározáshoz

A plazma fényének felbontására egy PGS-2 típusú spektrográfot használtam. A fókuszsíkba, a fotólemez helyére egy 2592 fotodiódát tartalmazó CCD detektort helyeztem el amely eredetileg vonalkódolvasó berendezéshez készült. A detektor egyidejűleg mintegy 10 nm szélességű hullámhosszablak figyelését teszi lehetővé a 300 nm hullámhossz feletti tartományban.

A különböző izotóppösztetél N_2 molekulák ($^{14}\text{N}^{14}\text{N}$, $^{15}\text{N}^{14}\text{N}$, $^{15}\text{N}^{15}\text{N}$) adott rezgési átmenetnek megfelelő forgási-rezgési sávfejei között jelentős hullámhossz különbség van, így néhány nm szélességű ablak letapogatásával külön-külön detektálhatóak, a mért intenzitások arányából pedig megfelelő kalibráció után az $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ izotóparány meghatározható.

A CCD detektor jeleit számítógépen dolgoztam fel. A pixelek kiolvasása sorban történik, a teljes pixelszám kiolvasásának ideje határozza meg az érzékel legrövidebb integrálási idejét (8 s). Id ben változó jelek mérésekor keletkezik kétdimenziós adathalmaz (intenzitás értékek változása idő és hullámhossz szerint) értékeléséhez saját programot fejlesztettem ki.

2.4.2. Spectrametrics, SMI-III Y-plazma-spektrométer alkalmazása MIP-sugárforrásokhoz, Cr[III]/Cr[VI] speciációs elemzéshez

A Cr speciáció során egy egyenáramú Y-ívplazma-sugárforrással egybeépített nagyfelbontású echelle-spektrométert alkalmaztam. Az eredeti Y-plazma helyére építve az általam alkalmazott mikrohullámú plazma rezonátorát.

A spektrométer saját szoftvere nem tette lehetővé a tranzienst jelek fogadását és feldolgozását, erre saját programot fejlesztettem ki, amely a spektrográfhoz RS-232 soros porton kapcsolt számítógépen fut.

2.5. Adatgyűjtés és adatfeldolgozó szoftverek

Kutatómunkám során szembesültem azzal a problémával, hogy bár a kitűzött feladatok megoldása nagy adatmennyiség rögzítését, és feldolgozását követeli meg, nem áll rendelkezésemre olyan szoftver, amely ezeket a feladatokat megfelelően támogatná. Ennek oka egyrészt az, hogy az általunk használt hardver (Spectrametrics spektrométer) igen régi konstrukció, az eszközhöz kifejlesztett célszoftver a 25 éve rendelkezésre álló számítógépekre lett kifejlesztve. A másik probléma abból adódott, hogy gyári szoftverek csak a rutin analitikai eljárásokat támogatták, az általam megcélzott módszerfejlesztést nem szolgálták ki. Ezért feladataim támogatásához saját szoftvert fejlesztettem ki, amelynek fontosabb jellemzőit a munka eredményei között ismertetem.

2.6. H₂O/CO₂ szekvens extrakció (SFE) validálása

A Heltai és munkatársai által kidolgozott (2000) frakcionálási módszer validálásában vettem részt. Az EU-BCR ajánlás szerint és az SFE módszerrel nyerhet kémiai információ tartalmat kívántam összehasonlítani, ahogy ezt az alábbi táblázat mutatja:

BCR háromlépcsős szekvens, extrakció	Kémiai információ
0,11 mol dm ⁻³ HOAc	kicserélhető és karbonátokhoz kötött elemtartalom
0,1 mol dm ⁻³ NH ₂ OH·HCl (pH = 2)	redukálható (vas) mangán-oxi-hidroxidokhoz kötött elemtartalom
8,8 mol dm ⁻³ H ₂ O ₂ roncsolás majd + 1 mol dm ⁻³ NH ₄ OAc (pH = 2)	oxidálható (pl. szulfidokhoz és szerves anyagokhoz kötött) elemtartalom

SFE szekvens, extrakció	Kémiai információ
Extrakció szuperkritikus széndioxiddal 60 percig	CO ₂ -oldható szerves molekulákhoz kötődő elemfrakció
Extrakció szubkritikus vízzel szuperkritikus extraktorban 60 percig	Vízoldható elemtartalom
Extrakció 95% szubkritikus H ₂ O és 5% CO ₂ elegyével 60 percig	karbonátokhoz kötött elemfrakció

2.6.1. Elemanalízis

Az egyes frakciókból 6 elem (Zn, Cd, Pb, Ni, Cr és Cu) koncentrációját határoztam meg Jobin Yvon 24 típusú ICP emissziós spektrométerrel.

3. A mérési eredmények, értékelés, a nitrogén izotóp speciáció esetében

3.1.1. A plazma id belı változásának korrıgálása

A mér rendszer id belı változását (drift) egy kiválasztott ellen rz minta (500 µg össz-N és 3,6 ¹⁵N at % tartalmú) id szakos újramérésével vizsgáltam. A mért értékekhez a mérés sorszáma alapján másodfokú polinomot illesztettem, és az összes mérési eredményt ezzel a polinommal korrıgáltam.

3.1.2. A ¹⁵N¹⁴N sávfej intenzitás változásának meghatározása

A ¹⁵N¹⁴N molekula sávfejek intenzitás mérését nehezítette az a tény, hogy a mérés hullámhosszán a plazmában jelen lev zavaró molekulákból (OH; CO) származó rezgési és forgási színképvonalak is megjelentek. Az ¹⁵N¹⁴N sávfej e zavaró molekulák valamely sáv-vonalával átfedésbe került. Ennek kiküszöbölésére az adott körülményekre érvényes zavaró sáv-vonal-korrekcıó korrekciót dolgoztam ki a zavaró vonal-rendszer intenzitás arányainak meghatározására alapozva.

3.2. Az ¹⁵N/¹⁴N izotóparány meghatározásának kalibrációja

A különböz izotóp összetétel molekula sávfejek nettó intenzitása monotonon növekedett a beinjektált N-mennyiség függvényében, de adott tömeg esetén a sávfejek intenzitása függött az izotóp koncentrációtól is.

A meghatározáshoz detektált a két sávfej intenzitás aránya (H), egy adott tömegtartományban állandónak bizonyult, s ez lehet vé tette az izotóparány meghatározás kalibrációját.

$$H = \frac{A(^{15}\text{N}^{14}\text{N})}{A(^{14}\text{N}^{14}\text{N})}$$

A = a különböz izotóp-összetétel minták esetén mért nettó sávfej intenzitások id belı változásának integrált területe. A H arány a minták ¹⁵N at%-ával arányosan változott. A mérési pontokra lineáris kalibrációs görbe illeszthet (R = 0,9991), a reziduális szórásból számított izotóp meghatározási relatív szórás a mérési tartomány közepén $s_c/c = 3,75\%$.

4. A mérési eredmények, értékelés, a Cr[III]/Cr[VI] speciációs elemzés esetében

4.1. A bemér hurok térfogatának hatása a jelképz désre

Víz eluensbe különböz térfogatú bemér hurkokat (455 µl, 100 µl, 20 µl) használva, azonos koncentrációjú (5 ng/µl), illetve azonos mennyiség (500 ng) Cr(VI)-tartalmú oldatokat injektáltam. Megállapíthatottam, hogy csúcsmagasság mérés esetén a legkisebb hurokméret (20 µl) alkalmazása a legkedvez bb. A görbe alatti területeket meghatározva viszont 100 µl hurokméret esetén kaptam a legnagyobb jelet, legkisebb szórással. E tapasztalatokat is figyelembe véve kvantitatív méréseket az esetek többségében 20 µl-es mintabemér hurokkal végeztem, amely elfogadható pontossággal egyaránt lehet vé tette a csúcsmagasság mérése illetve a görbe alatti terület meghatározása alapján végzett kiértékelést is.

4.2. A króm ionforma (Cr³⁺ illetve CrO₄²⁻) hatása a jelképz désre vizes közegben

Az NHP-MIP-OES rendszerben vizes közegben 20 µl Cr(III) illetve Cr(VI) tartalmú oldat bemérésével csúcsmagasság méréssel felvett kalibráló egyenesek alapján megállapítottam, hogy a CrO₄²⁻ anion-forma kisebb jelet ad, mint a Cr³⁺ kation-forma. Az adott mintabeviteli mód esetén a két különböz kémiai formát tartalmazó aeroszol párolgási és atomizációs sebessége eltér mérték , s ez tranziens jelképz dés esetén jelent s különbségeket okoz. A két forma

közötti eltér jelképzés és nem küszöbölhető ki a görbe alatti terület alapján végzett értékeléssel sem. Jelintegrálás esetén az NHP-MIP-OES lineáris dinamikus tartománya három nagyságrendre terjedt ki mindkét krómforma esetében, és a kimutatási határok 1-5 ng nagyságrendek voltak.

4.3. Az eluens metanoltartalmának hatása a jelképzésre

Tapasztalataim szerint a metanol koncentráció növelése elhangolja a kisülést, és a kisülés stabilitása csak az üreg újrarahangolásával állítható helyre. Így a szerves oldószertől a hatása a háttérsugárzás (vakérték) intenzitására nem követhető. Megállapítottam, hogy a metanol gáz jelcsökkentő hatása erősen függ a hurokmérettől és a króm ionformától is. Kisebb hurokméretű (20 µl és 100 µl) esetén a Cr(VI) jelek sokkal nagyobb mértékben csökkennek a metanol hatására, mint a Cr(III) jelek. A vizsgálatok alapján 15-20% (V/V) között jelölhető ki az a határ, amelynél az eluens metanoltartalmának növelése már nem okoz további Cr-jelcsökkenést.

Megállapítottam, hogy az elválasztás szempontjából a minimálisan 15% (V/V) metanol tartalom tekinthető optimálisnak. 20% (V/V) metanol tartalom mellett a Cr(III) és Cr(VI) elválasztása már nem tökéletes, 10% (V/V) metanol tartalom mellett viszont a Cr(VI) leoldása már nagyon elhúzódik, a jel kiszélesedik és ellaposodik.

4.4. A szerves komplexképző (TBA-Ac) hatása a jelképzésre

Megvizsgáltam a $3 \cdot 10^{-4}$ mol dm⁻³ koncentrációban alkalmazott TBA-Ac hatása a jelképzésre, NHP-MIP-OES rendszerben a Cr(III) és Cr(VI) tartalmú minták esetében, desztillált víz eluens alkalmazásakor. A Cr(VI) esetében jelcsökkenés észleltem, amely az ionpár komplex párolgásának és atomizációjának nagyobb energiaigényével értelmezhető.

4.5. A TBA-Cr(VI) ionpár komplex visszanyerése a C-18 HPLC oszlopról

Megállapítottam, hogy a kísérleti körülmények között a Cr(VI)-TBA komplex visszanyerése az oszlopról megközelíti a 100%-ot. Ugyanakkor az is megfigyelhető és igazolható, hogy a HPLC-NHP-MIP-OES rendszer teljes kiépítése és valamennyi reagens (TBA-Ac, metanol stb.) jelenléte esetén azonos mennyiség krómot tartalmazó Cr(VI)-oldat injektálása hatására keletkező jelek csúcsmagassága és görbe alatti területe is szignifikánsan kisebb, mint a Cr(III) esetében kapott érték.

Ez a különbség a Cr(VI) párolgását és atomizációját hátráltató hatásoknak tulajdonítható, nem pedig a Cr(VI) nem teljes visszanyerésének, amint ezt a vizes oldatoknál is tapasztaltuk.

Ezt összevetve a korábbi mérési tapasztalatokkal (Heltai et. al., 1999), megállapítható, hogy a MIP-OES-detektálás esetén, vizes közegben az integrációs kiértékeléssel csökken a Cr(III)/Cr(VI) csúcsok közötti különbség a csúcsmagasság szerinti kiértékeléshez viszonyítva. Ez a különbség az elválasztási rendszer alkalmazása esetén is csökken a korábban alkalmazott kiértékelési módszerhez viszonyítva, azonban a különbség mindkét esetben szignifikáns marad. Ez alapján megállapítható, hogy a detektor specifikus szelektív választ ad.

5. Adatgyűjtés, adatértékelés szoftvercsomag

A szoftvercsomagot az előbbiekben bemutatott kutatómunka során alkalmaztam. A mérések rögzítését és kiértékelését a szoftvercsomaggal végeztem.

A programcsomag egyes elemeit Turbo Pascal, Pascal for Windows, valamint Delphi nyelven írtam.

5.1.1.1. Spectrametrics adatgyjt szoftver

A Spectrametrics rendszerhez készült szoftver képes a detektor képességeit teljes mértékben kihasználni, támogatja a mérés beállítását, majd a mérési folyamat során a kezelő számára folyamatosan információt szolgáltat a mérési folyamatról, és a beállítások helyességéről.

5.1.1.2. Adatkiértékel szoftver

A szoftvert Turbo Pascal for Windows környezetben fejlesztettem. A szoftver képes az adatgyjt szoftverek által gyjtött adatokat beolvasni. A kétdimenziós adathalmazokat idő, vagy hullámhossz szerint megjeleníteni, kezelni. Képes a párhuzamos hullámhossz tartományok időbeli adatsorait összehasonlítani, lehetővé téve ezzel a zavaró vonalak kiszűrését, a háttérkorrekció elvégzését.

Képes a mérési adatok simítására, a tranziens jelek, kromatográfiai csúcsok automatikus lehatárolására, ez alapján a csúcs alatti terület meghatározására.

6. A frakcionálási módszerek összehasonlításának eredménye

Eredményeim szerint a hasonló kémiai információt hordozó extrakciós lépések eredményei összemérhetők a Ni, Cr és Cu esetében (BCR 1. lépés / (H₂O/CO₂) 2. és 3. lépés összege). A Zn, Cd és Pb esetében nagyságrendi különbség adódott a két módszer között. Ennek oka, hogy az SFE rendszerben alkalmazott extrakciós idő nem bizonyult elegendőnek a karbonátok feltárásához. A későbbi kutatások során kiküszöbölték ezt a problémát, az extrakciós idő 90-180 percre növelésével.

Ugyanakkor az SFE eljárás információtartalma más, mint a BCR-eljárásé. A BCR-ajánlás szerinti ecetsavas kioldás egyetlen frakció összesítve jellemzi a mobilis elemfrakciót. Az SFE eljárás ezt két frakcióra bontja (vízoldható és karbonátokban kötött frakció). Igen nagy komparatív értéke az SFE eljárásnak, hogy időszükséglete töredéke a BCR-eljáráshoz szükséges időráfordításnak. Emellett a vizes és CO₂-oldható kivonatokban lehetőség van eredeti állapotú specieszek keresésére és azonosítására. A vizes kivonatok felhasználhatók nehézfémekkel szennyezett üledékminták ökotoxikológiai hatásának tesztelésére.

7. Új tudományos eredmények

1. Speciációs analitikai eljárást dolgoztam ki stabil nitrogén izotópok arányának ($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$) meghatározására, gázfejlesztéses mintabevitelen és mechanikus porlasztáson alapuló MIP-OES rendszerrel, síkrácsos monokromátorhoz alkalmazott CCD-színkép detektálással, amelynek segítségével meg tudtam oldani az N_2 emisszióját átfedő más molekulaszavok korrekcióját. A módszer szórása, megbízhatósága stabil ^{15}N nyomjelzéses agrokémiai kísérletek kiértékeléséhez megfelelőnek bizonyult.
2. A HPLC elválasztáson alapuló, nagynyomású hidraulikus porlasztással és MIP-OES detektorral megvalósított Cr[III]/Cr[VI] speciációs analitikai eljáráshoz kidolgoztam a kromatográfiás jelfeldolgozás módját, és értékeltem a kromatográfiás jelképzést befolyásoló hatásokat. Meghatároztam, hogy csúcsmagasság mérésen alapuló kromatográfiás kiértékelés esetében a legkisebb, 20 μl -es injektálási hurokméret, míg csúcsterület alapján végzett kiértékelés esetében a 100 μl -es hurok alkalmazása a legkedvezőbb. Az eluens metanol tartalmát 15-20% (V/V) között célszerű beállítani, figyelembe véve a detektor terhelhetőségét, és a kromatográfiás elválasztás optimumát. A kidolgozott módszer vízminták vizsgálatára 50-5000 ng/ml koncentrációtartományokban 80-130 ng/ml kimutatási határtól, speciesz szelektív kalibrációval alkalmazható.
3. A fenti két speciációs analitikai feladathoz kifejlesztettem egy olyan szoftvercsomagot, amely megfelelően kommunikál az echelle rácson felbontást alkalmazó, egy és sokcsatornás üzemmódban használható spectrometrix spektrométerrel, illetve megfelelő interface kártyán keresztül a CCD detektorral felszerelt PGS-2 síkrács spektrográffal. A program megfelelően beolvassa, tárolja, feldolgozza és kiértékeli a mérési adatokat, akár hullámhossz, akár idő szerinti bontásban. A mérési folyamat során megfelelő felhasználói felületet biztosít a mérési paraméterek optimális beállításához és tovább bővíthető, más analitikai feladatokhoz, és más műszerekhez is alkalmazható.
4. Üledékek nehézfém tartalmának frakcionálására összehasonlítottam az EU BCR ajánlás és a SZIE-n kifejlesztett „SFE” eljárás (szuperkritikus extraktorban CO_2 és H_2O oldószerek és azok kombinációjával végzett kioldás) információ tartalmát. A következő megállapításokat tettem: A hasonló kémiai információt hordozó extrakciós lépések eredményei összemérhetők (BCR 1. lépés / ($\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$) 2. és 3. lépés összege). Az SFE eljárással elkülöníthetően meghatározható a vízoldható és a karbonátokhoz kötődő frakció, a BCR eljárás ezeket együttesen az ecetsavval kioldható frakcióban jeleníti meg. Ez a validálás megalapozta a módszer továbbfejlesztését, és alkalmazási körének kiterjesztését, ami munkám befejezése óta talaj és üledékpor mintákra is megtörtént.

8. Következtetések, javaslatok

Munkám során bebizonyítottam, hogy a speciációs analitikai feladatok megoldására a mikrohullámmal indukált plazmára alapozott optikai emissziós spektrometria jól használható elemspecifikus detektálási technika gázfejlesztéses mintabevitel esetén.

Folyadékromatográfiás elválasztásnál a MIP-OES ugyancsak használhatónak bizonyult elemspecifikus detektálásra. Ez esetben azonban a MIP korlátozott termikus kapacitása miatti mintabeviteli problémák limitálják a módszer teljesítőképességét.

A MIP-OES továbbfejlesztésével, új rezonátor konstrukciók kialakításával, és a mintabevitel miniatürizálásával ezen a területen is javítható a MIP-OES elemspecifikus detektálás alkalmazási lehetősége. A továbbiakban első sorban ilyen irányban javaslom a kutatásokat folytatni. Egy másik további kutatási terület lehet az alkalmazás kibővítése további elemekre, így például a foszfor speciációjára.

A szubkritikus víz és szuperkritikus CO_2 és ezek kombinációján alapuló szekvens extrakciós módszer jól alkalmazhatónak bizonyult a vízoldható, és a hidrokarbonát formában mobilizálható elemtartalom meghatározására. Az extrakciós időket azonban a karbonát tartalom függvényében a különböző típusú mintákra optimalizálni kell.

Az értekezés témaköréhez kapcsolódó publikációk

Folyóiratok:

- HELTAI Gy., FEHÉR B., JÓZSA T., PERCSICH K. (2000): Cr(III)/Cr(VI) speciációs elemzése MIP-AES és ICP-AES elemspecifikus detektálással, Magyar Kémiai Folyóirat, 106, 201-207.
idézés: Evans E.H.: J.Anal.Atom.Spectrom., 16, 672 (2001).
- GY. HELTAI, B. FEHÉR. (2002): Application of sequential extraction with supercritical CO₂, subcritical H₂O, and an H₂O/CO₂ mixture for estimation of environmentally mobile heavy metal fractions in sediments, Anal. Bioanal. Chem. 373: 863-866
- HELTAI GY., FEHÉR B. (2002): Mikrohullámú plazmák és analitikai alkalmazásuk, Magyar Kémikusok Lapja, 2002/10, 378-386,
- FEHÉR B., HELTAI GY. (2002): CCD-detektor és adatfeldolgozó rendszer fejlesztése a nitrogén stabilis izotópjainak optikai emissziós spektrometriás meghatározásához, Magyar Kémiai Folyóirat, 108, 379-384
- HELTAI GY., FEHÉR B., HORVÁTH M. (2007): Coupling of Microwave Induced Plasma Optical Emission Spectrometry with HPLC Separation for Speciation Analysis of Cr(III)/Cr(VI), Chemical Papers, 2007/Issue 6 of Volume 61/438-445

Konferenciák:

- FEHÉR B. (1999): CCD detektor és adatfeldolgozó rendszer fejlesztése nitrogén és stabil izotópjainak spektrometriás meghatározásához, Egyetemi Tudományos Diákköri Konferencia, Gödöllő, 1999, 54. absztrakt
- FEHÉR B. (1999): CCD detektor és adatfeldolgozó rendszer fejlesztése nitrogén és stabil izotópjainak spektrometriás meghatározásához, XXIV. Országos Tudományos Diákköri Konferencia Kémiai és Vegyipari Szekció, Veszprém, 1999, 59. absztrakt
- FEHÉR B., PETRÓCZKI K., JÓZSA T., HELTAI GY. (1999): CCD detektor alkalmazása N₂ emissziós molekulásávok detektálására, 42. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés, Veszprém, 222-225. teljes
- B. FEHÉR, GY. HELTAI, T. JÓZSA (1999): Development of a CCD-detection system for MIP-OES determination of stable nitrogen isotopes, 9th Annual Meeting of SETAC-Europe, Leipzig, 1999, Abstracts, 10 p.
- T. JÓZSA, B. FEHÉR, GY. HELTAI (1999): Development of MIP-AES element specific detector using CCD observation of spectra, IX. Italian Hungarian Symposium on Spectrochemistry, Siena, Book of Abstracts, 101 p.
- JÓZSA T., FEHÉR B., HELTAI GY., PERCSICH, K. (2000): Cr(III)/Cr(VI) speciáció különböző plazma AES-detektorokkal, 43. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés, Zalaegerszeg, 55. teljes
- PERCSICH K., BARABÁS B., HELTAI GY., JÓZSA T., FEKETE I., FEHÉR B. (2000): SFE alkalmazása üledékek szekvens extrakciójában, 43. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés, Zalaegerszeg, 88-92. teljes
- GY. HELTAI, B. FEHÉR, K. PERCSICH, B. BARABÁS, I. FEKETE, E. HORVÁTH (2001): Application of supercritical extraction for trace metal speciation of sediments and

soils, 2nd International Conference on Trace Element Speciation in Biomedical, Nutritional and Environmental Sciences, Munchen, 2001, Abstracts, 32.

- GY. HELTAI, B. FEHÉR, K. PERCSICH, T. JOZSA (2001): Comparison of MIP-AES and ICP-AES element specific detectors in speciation analysis of Cr(III) And Cr(VI), Colloquium Spectroscopicum Internationale - CSI XXXII, Pretoria, absztrakt
- HELTAI GY., FEKETE I., PERCSICH K., BARABÁS B., FEHÉR B. (2001): Extraction procedures of metallic species by a supercritical fluid extractor (SFE) instrument, 11th Annual Meeting of SETAC Europe, Madrid, Abstracts, 10 p. 172.
- B. FEHÉR, GY. KAMPFL, K. PERCSICH, B. BARABÁS, GY. HELTAI (2001): Application of SFE-sequential extraction method for Tisza-river sediments, X. Hungarian-Italian Symposium on Spectrochemistry, Eger, Abstract Book, 13 p. 88.
- HELTAI GY., FEHÉR B., HORVÁTH E., KRISTÓF J. (2002): FT-IR characterization of metal-bonding organic groups in SFE extracts of soils and sediments, SETAC Europe 12th Annual Meeting, Vienna, 32 p. absztrakt
- FEHÉR B., HELTAI GY., PERCSICH K. (2002): A króm forma hatása a tranzienis jelképzésre a Cr(III)/Cr(VI) speciációs analízisben MIP-AES és ICP-AES detektálás esetén. 45. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés, Siófok, előadások összefoglalói, 21-28 p. teljes
- HELTAI GY., KRISTÓF J., HORVÁTH E., FEHÉR B., HALÁSZ G. (2003): Fractionation of heavy metals in sediments. Colloquium Spectroscopicum Internationale XXXIII, Granada, Spain, 7-12 September 2003, p. 690 (TH-P-76 poszter). absztrakt
- HELTAI, GY., FEHÉR, B., JÓZSA, T., PERCSICH, K. (2005): Application of microwave induced plasma atomic emission spectrometry as element specific detector for Cr(III)/Cr(VI) speciation analysis, Abstracts of European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry, Budapest, absztrakt
- HELTAI, GY., HORVÁTH, M., FEHÉR, B. (2006): HPLC-MIP-AES összekapcsolás lehetőségei nagy hatékonyságú porlasztási módszerekkel, 49. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés, Miskolc, Előadások, 156-159. teljes

Szakmaspecifikus díjak

- FEHÉR B. (1999): CCD detektor és adatfeldolgozó rendszer fejlesztése nitrogén és stabil izotópjainak spektrometriás meghatározásához, Egyetemi Tudományos Diákköri Konferencia, Gödöllő, 1999 TDK I. díj