



Szent István Egyetem

Környezettudományi Doktori Iskola

**Elem-specifikus detektálási technikák és elválasztási
módszerek alkalmazása fémes és nemfémes elemek kémiai
speciességeinek meghatározására és frakcionálására környezeti
rendszerekben**

PhD értekezés tézisei

Horváth Márk

**Gödöllő
2012**

A doktori iskola

megnevezése: Szent István Egyetem, Környezettudományi Doktori Iskola

tudományága: környezettudomány

vezetője: Dr. Heltai György
egyetemi tanár, tanszékvezető, az MTA doktora
Szent István Egyetem
Mezőgazdaság- és Környezettudományi Kar
Környezettudományi Intézet
Kémia és Biokémia Tanszék

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

.....
Az iskolavezető jóváhagyása

.....
A témavezető jóváhagyása

1. A munka előzményei, a kitűzött célok

A mezőgazdasági kutatás már a XIX. század közepe óta foglalkozik a kémiai elemek biológiai szerepének felderítésével a hatékonyabb termelési módszerek kialakítása érdekében. A geokémia, a talajtan, az agrokémia és a különböző élettanok területére kiterjedő kutatások során egyre szélesebb ismeretanyag halmozódott föl az elemek biogeokémiai körforgásáról, s kialakultak az ezek leírásához szükséges metodikák, amelyek elsősorban az élelmiszertermelés gazdaságosságának javítását szolgálták. A XX. században a fokozódó iparosodás, az intenzív mezőgazdaság és az urbanizáció egyre nagyobb mértékben megváltoztatta a különböző elemek biogeokémiai ciklusait, s veszélyes mértékben megnövelte környezetünk terhelését. A nyolcvanas évek második felétől kezdve ennek következtében megnövekedett az érdeklődés az elemek környezeti hatásaira irányuló kutatások iránt, s ez az érdeklődés nagymértékben kihatott az analitikai kémia módszereivel, eszközeivel szemben támasztott követelményekre is. Széles körben elfogadottá vált az a felismerés, hogy az elemanalitika e területen ma már nem elégedhet meg az elemspecifikus elemzési módszerek analitikai teljesítőképességének növelésével. Az új igények az analitikai kémiában is új fejlődési irányt jelöltek ki, az elmúlt két évtizedben kifejlődött az ún. speciációs analitika. Az elválasztási, szerkezetazonosítási módszerek és a nagyteljesítményű elemanalitika összekapcsolásával az élet- és környezettudományok igényei szerint választ kell adni arra a kérdésre, hogy a különböző elemek milyen kémiai formákban jelennek meg a környezetünkben, s ehhez szorosan kapcsolódik e formák biológiai hatásának a kérdése is. A kilencvenes években a fémek és félfémek biológiai-környezeti szerepének felderítésére irányuló kutatások intenzitása különösen megnövekedett. Ehhez kapcsolódóan az erről szóló szakirodalomban, s az analitikai kémiában is új nevezéktan kialakulása kezdődött, amely számos vita eredményeképpen egy 2000-ben kiadott IUPAC ajánlással (Templeton D.M. 2000): jutott nyugvópontra az alábbi fogalmak definiálásával:

Kémiai speciesz: egy adott elem specifikus kémiai megjelenési formája a vizsgált rendszerben. A kémiai megjelenési formát meghatározhatja az izotóp-összetétel, a vegyértékhez elektronkonfigurációja, illetve az oxidációs állapot (iontöltés), továbbá a molekula ill. komplex szerkezete.

Elem speciáció (speciáció): egy adott elem mennyiségi megoszlása a rendszerben azonosítható kémiai specieszei között.

Speciációs analízis: egy vagy több egyedi kémiai speciesz azonosítására és mennyiségi meghatározására irányuló tevékenység.

Frakcionálás (műveleti speciáció): Agrobiológiai és környezetvédelmi területen a vizsgálandó rendszer bonyolultsága miatt a teljes elemspeciáció gyakorlatilag megoldhatatlan. Ilyenkor a biológiai hatás és a környezeti kockázat becsléséhez hasznos támpontot nyújt a meghatározandó anyagok osztályozása valamilyen fizikai (pl. szemcseméret, oldhatóság) vagy kémiai (pl. adott reagenssel szemben mutatott reakciókészség) tulajdonság szerint.

A fentiek értelmében az agrokémiai és környezetvédelmi kutatás ma nagymértékben igényli a fémek és nemfémek meghatározására egyaránt alkalmas, elválasztási módszerekkel összekapcsolható elemanalitikai módszerek kifejlesztését, az összekapcsolás megoldását, s az ehhez szükséges mintakezelési-mintaelőkészítési technikák kidolgozását. Doktori munkám során a SZIE Kémia és Biokémia Tanszékén témavezetőm, Heltai György professzor, által irányított két évtizede folyó ez irányú kutatásokba kapcsolódtam be, munkám folytatása a korábban e területen készült doktori értekezéseknek, s olyan speciációs analitikai és elemfrakcionálási eszköz- és módszerfejlesztésekkel foglalkoztam, amelyek a fenti igények teljesítésére irányulnak. Ma az elemanalitikai módszerek legnagyobb része az atomspektroszkópia különböző ágain alapul, így doktori munkám az eszközfejlesztés területén a tanszéken folyó mikrohullámmal indukált plazma (MIP) sugárforrás fejlesztéséhez kapcsolódik. Ez a sugárforrás számos ígéretes adottsággal rendelkezik a speciációs analitika szempontjából a biológiai-környezetvédelmi gyakorlatban legjobban elterjedt induktív csatolású plazma atomemissziós és tömegspektrometriás módszerekkel szemben. Értekezésem másik területe a felszíni vizek üledékeinek vizsgálatára kidolgozott

szekvenciális extrakcióra alapozott elemfrakcionálási módszerek metodikai továbbfejlesztése, s alkalmazásának kiterjesztése és validálása szállóporok és biofilmek vizsgálatára.

TDK és diplomaterves hallgatóként csatlakoztam a témavezetőm által irányított kutatócsoporthoz, amely több, mint két évtizede foglalkozik speciációs analitikai és plazma emissziós spektrometriai kutatásokkal. Ezekben a kutatásokban kiemelt szerepet kaptak a plazma sugárforrások, elsősorban MIP fejlesztése és az elemfrakcionálás szekvens extrakciós technikák fejlesztése révén. Munkám folytatását képezi a kutatócsoportban korábban dolgozott doktoranduszok kutatásainak. (Józsa 1995; Fehér 2009; Fekete 2003, Halász 2010)

Célkitűzéseimet az alábbiakban fogalmazom meg, és két témakör köré kívánom csoportosítani:

1. Az eredetileg vízi üledékek elemtartalmának frakcionálására kifejlesztett szekvens extrakciós technikák alkalmazásának kiterjesztése különböző mintatípusokra (talaj, szálló por, biofilm), valamint a módszer validálása, alkalmazása. Ennek a fejlesztésnek a célja, hogy a környezeti rendszerben a nehézfém mobilitás becslés lehetőségeit kiterjesszem a teljes (talaj/víz/üledék/légkör) transzport ciklusban előforduló összes mintatípusra, valamint a transzportfolyamatokat értékelje különböző környezetterhelésű rendszerekben.
2. A MIP-OES ígéretes elemspecifikus detektálási technika speciációs analitikai módszerekhez, ezért bekapcsolódtam:
 - MIP-OES-HPLC összekapcsolásával kialakított speciációs analitikai rendszer fejlesztésébe a kromatográfiás jelképződés és jelfeldolgozás paramétereinek optimalásába MIP-OES detektálás esetén.
 - Erre alapozva célom volt a HPLC detektálásra stabilabban alkalmazható MIP-OES sugárforrás fejlesztése, a HHPN-mintabetáplálással való tesztelése, ami a HPLC detektálás továbbfejlesztésének az alapja.
 - Célom volt egy elektrokémiai hidrid-fejlesztésen alapuló MIP-OES technika alkalmazása Hg meghatározására. A rendszer kiépítésén felül a különböző tényezők optimalása, a jelképződést befolyásoló tényezők meghatározása, valamint reális mintákkal való alkalmazhatóságának vizsgálata is célom volt.

2. Anyag és módszer

2.1. Minták, mintavétel, mintaelőkészítés frakcionáláshoz

Vizsgálataim során két olyan célterületről választottam mintákat, amelyeken hosszabb ideje folyanak nehézfémterhelési vizsgálatok. Az egyik ilyen terület a Gödöllő – Isaszeg tórendszer, ahol 1995 óta folyamatosan rendelkezésre állnak mérési adatok. (Heltai et al. 1998, Fekete et al. 1999, Fekete 2003, Heltai et al. 2000, Heltai et al. 2002, Halász 2010)

A másik célterület Kassa volt, ahol már 4 évtizede folynak vizsgálatok az ipari és városi ülepedő porok összetételére vonatkozóan. A vizsgálatokat később kiterjesztették a Hernád folyó üledék vizsgálatára. (Flórián et al. 2003a, Flórián et al. 2003b, Remeteiová et al. 2006, Uhrinová et al. 2005, Matherny et al. 1994, Remeteiová et Rusnak 2006). Ehhez a munkához kapcsolódóan kezdtem a területen a biofilm – üledék összehasonlító vizsgálatokat.

A BCR protokoll szerinti frakcionálást üledékmintákra fejlesztették ki, s ezekre validálták. Az alkalmazási terület kibővítését célzó vizsgálatok során, így a következő minták kerültek elemzésre:

A mérések validálása céljából **CRM-701**-es üledék tanúsított anyagmintát is használtunk (Ure et al 1993).

Az **üledék**mintaként a Gödöllő-Isaszeg közötti tórendszer 7-es számú tavának üledékét választottuk ki. A tórendszeren korábban már a Kémia és Biokémia Tanszékhez kapcsolódó PhD témákban (Halász 2010; Fekete 2003) és a „RAGACS” pályázat keretében (Komlex monitorozó rendszer és adatbázis kidolgozása különböző környezetterhelésű kis vízfolyásokon az EU VKI ajánlásainak figyelembe vételével – www.ragacs.szie.hu) részletes üledék és vízminőség vizsgálatok történtek, s ezek eredményei is rendelkezésre álltak. Ez alapján elmondható, hogy a karbonát és szervesanyag tartalma az üledéknek, valamint a nehézfém tartalma is magas. (Heltai et al. 2000)

A mérések során gyűjtöttünk **üledék** mintát Kassáról a Hernád folyóból. A korábbi kísérletek során csak szilárdpróbás elemzést végeztek a mintákon, frakcionálást nem. (Flórián et al. 2003a, Flórián et al. 2003b) A Hernád folyóból származó üledéken én is végeztem szilárd próbás elemzést.

A **talaj**mintákat a TAKI kutatócsoportjának nagyhőrcsöki kísérleti telepéről (Kádár Imre nehézfémkísérlete) kaptuk. Ezen kísérletekben a növény-állat rendszerben vizsgálták a nehézfém szennyezés hatásait. (Kádár 1998)

Az **ülepedő por** mintákat a Kassai Műszaki Egyetem Kémia Tanszékén Flórián professzor kutatócsoportja gyűjtötte Kassa városi és ipari szennyezéssel terhelt területén Bergerhoff-módszerrel. (VDI-Richtlinie 1972) Korábbi vizsgálatok nagy szerves anyag és karbonát tartalmat, valamint nehézfém tartalmat mutattak ki. (Remeteiova et al. 2007)

A **biofilm** minták közül kettő Kassáról a Hernád folyóból származik, Magyarországról az Isaszegi tórendszerből pedig három mintát gyűjtöttünk három különböző felületről (fa, kő, téglá).

A mintákat szárítást követően daráltuk, majd homogenizáltuk. Az így létrejött mintákból elvégeztem az elemfrakcionálást a BCR protokoll szerinti szekvens extrakcióval (Rauret et al. 2001) frakcionálását. Összehasonlításként szilárd próbás összes elemkoncentráció mérést is végeztem a Kassai Műszaki Egyetemen. (Horváth et al. 2011)

2.1.1. Frakcionálás szekvens extrakcióval

Az üledékek, talajok nehézfém tartalmának vizsgálatára, környezettoxikológiai jellemzésére nélkülözhetetlen eszköz az ún. lépésenkénti vagy szekvens extrakció. Ebben az esetben a mintát meghatározott extraháló szerekkel (víz, EDTA, HNO₃/H₂O₂, királyvíz) kezelik. A Community Bureau of Reference (BCR) ajánlás alapja a Tessier és munkatársai kifejlesztett hét lépésből álló extrakció (Tessier et al 1979), amit később Ure és munkatársai (Ure et al 1993) egy három lépéses, és megfelelő tanúsított anyagmintával (BCR-601) bizonylatolt módszerré módosítottak (1. táblázat). Az így kapott szekvens extrakciós módszer rövidebb idő alatt végrehajtható, lehetővé teszi a minta különböző körülmények között mobilizálható elem tartalmának meghatározását. (Heltai 2005)

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

1. táblázat: A Magyar Szabvány szerinti egylépcsős extrakciós módszerek, illetve az EU-BCR által ajánlott háromlépcsős extrakciós módszer üledékek és talajok elemtartalmának frakcionálására

Az elemtartalom frakcionálására a BCR ajánlás szerinti eljárást alkalmaztam, kezdetben az eredeti protokoll szerint. Mivel a korábbi kísérletek még 1993-ban kezdődtek, így azok az eredeti protokollt alkalmazzák. Az eredmények összevethetősége érdekében a vizsgálataimat elvégeztem a módosított protokollhoz kifejlesztett referencia mintával is a régi protokoll szerint (Rauret et al. 2001), így majd az eredeti és a módosított protokoll szerinti kioldás várható eltéréseit értékelni tudjuk. A BCR szekvens extrakció módszerét meghatározó protokoll pontosan ismerteti az extrakció lépéseit, a felhasználásra kerülő vegyszerek típusát és minőségét, valamint hígításuk menetét.

2.2. Atomspektroszkópiai elemdetektálás a frakciókban

Az extraktumokban és az oldatokban az elemek meghatározását Jobin Yvon 24 szekvens induktív csatolású plazma – optikai emissziós spektrométer (ICP-OES) készülékkel végeztem. A szilárd maradékokat (rezidum) AtomComp 2000 típusú egyenáramú ívgerjesztéses – echelle spektrométer (DCP-OES) készülékkel is vizsgáltuk Kassán.

2.3. MIP-OES elemspecifikus detektálási technikák eszközei és fejlesztése:

2.3.1. MIP rezonátorok

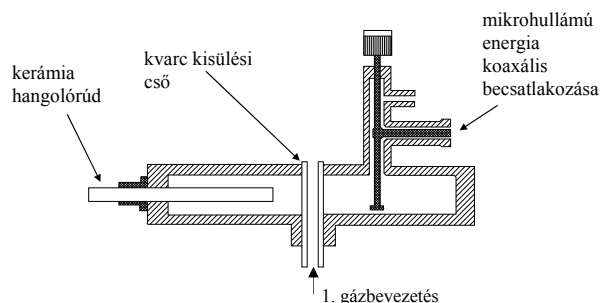
2.3.1.1. Beenakker rezonátor

Kutatásom során kezdetekben Beenakker TM010 típusú üregrezonátort használtam a plazma előállítására. A plazma atomspektroszkópiai sugárforrásként szolgál, amit egy szigetelő kvarc kisülési csőben állítunk elő, mikrohullámmal keltett nagyfrekvenciás elektromos térerősség, és Hélium vagy Argon gáz bevezetése mellett. A kvarc kisülési cső Hereaus Suprasil minőségű, külső átmérője 5 mm, míg a belső 3 mm.

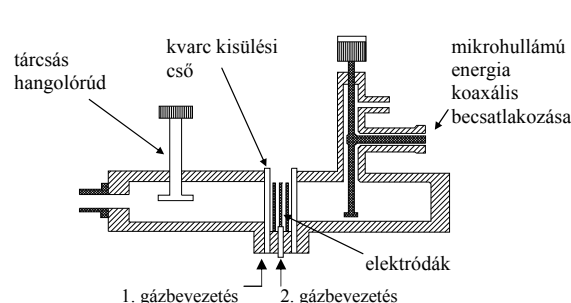
A plazma előállításához szükséges mikrohullámú energiát egy Helmut Feuerbacher, Ingenieurbüro für Analysentechnik, Tübingen gyártmányú GMW24DR 302 típusú generátor szolgáltatja. A 2450 ± 20 Hz-en működő generátor magnetron segítségével állítja elő a mikrohullámú energiát, amit koaxális hullámvezetőn keresztül juttatunk be a rezonátorba. A koaxális csatoló kábel KMW 243N típusú, impedanciája 50 Ω. A kicsatolt teljesítmény 20 és 300 W között változtatható.

2.3.1.2. Tandem-CMP-MIP-torch

A korábbi kutatási munkákban is alkalmazott Beenakker TM010 típusú rezonátort Edward Reszke (ERTEC ul. Szczecinska 17-21, 54-517 Wroclaw, Lengyelország) korábbi szabadalma alapján (K. Jankowski, A. Ramsza, E. Reszke, Polish Patent Application P-385484) átalakította egy kapacitív csatolású mikrohullámú plazma (CMP/MIP) rezonátorra (1-2. ábra).



1. ábra: Eredeti Beenakker TM010 rezonátor



2. ábra: Reszke által átalakított CMP-TM010 tandem rezonátor

2.3.1.3. MSP rezonátor

Az alacsony teljesítménnyel rendelkező kis méretű mikrohullámú plazma sugárforrást használtam a Hamburgi Egyetemen (Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Universität Hamburg), a színeképet optikai emissziós spektrométerrel detektáltam.

A technika a micro-strip plazmatechnikán alapszik, (Engel et al. 2000; Bilgic et al. 2000), melyet JAC Broekaert professzor bocsátott a rendelkezésemre. Az MSP esetében az alapot egy réz hasáb képezi, mely bordázata révén segíti a megfelelő hűtés kialakítását, és elektródként szolgál a kisülés számára. Erre van egy zafír lemez (30 mm X 30 mm) helyezve, melyben vékony furat ($d=0,64$ mm) található. A zafír lemez felületén szintén réz elektród bevonat található, mint ellenelektrod. A kisülés a zafírlemez kilépő részén a furatban jön létre (Schermer et al. 2003).

2.3.2. Mintabevitel Beenakker típusú MIP-be nagynyomású hidraulikus porlasztással

A korlátozott anyagáramterhelhetőség miatt a MIP-OES mérésekhez az impulzus szerű mintabevitelre alkalmas nagynyomású hidraulikus porlasztást használtam, Heltai és munkatársai által kialakított rendszerben (Heltai et al. 1996, Heltai et al. 1999).

Az eluens vivőfolyadék (általában bidesztillált víz) betáplálásra egy KNAUER gyártmányú (típus: 64) HPLC-pumpát használtam. A nagy porlasztási hatásfok miatt a minta aeroszolt csak deszolválás után lehet a MIP kisülésbe bevezetni. A pumpa folyamatosan áramoltatja az adott nyomáson és sebességgel az eluents (leggyakrabban víz). A mintaváltó többféle méretű hurokkal (megfelelő térfogatra kalibrált PEEK cső) szerelhető, amit a mintaváltó szelepen keresztül fel tudunk tölteni. Ezt követően a hurok a mintaváltó kar átfordításával az eluens áramlásába kapcsolható, így a beinjektált mintamennyiség porlasztásra kerül.

Különböző méretű mintabevivő hurkokat alkalmaztam (20 μ L, 100 μ L, 455 μ L). Leggyakrabban a korábban bevált 20 μ L-es hurokkal dolgoztam. A hurok méretét a MIP-ben áthaladó anyagáram sűrűség befolyásolja, és így közvetve hat az abszolút (tömegegységekben mért) kimutatási határ értékére is. 20 MPa nyomás- és 1,2 ml/min folyadékáramlás mellett a beinjektált minta 1-2 másodperc alatt elérte a plazmát.

2.3.3. Hidridfejlesztés

Elektrokémiai higany hidridfejlesztésre (EcMCVG) Červený és társai által korábban már leírt elektrolizáló cellát használtam. (Červený et al. 2007) A két cella plexiüvegből készült (Rempo Net, Csehország), $3 \times 3 \times 100$ mm méretben, melyet Nafion®117 (Aldrich, USA) ioncserélő membránnal választottam el. Az elektród katódja és anódja is platina volt (99,999%, Goodfellow, UK). A teljes katód felülete 1200 mm^2 , míg az anód felülete 300 mm^2 volt. Mindkét elektródot réz csatlakozással kapcsoltam a laboratóriumi tápegységre 0,03 A áramerősséggel (DIGI 40, Voltcraft Labornetzgerät, Németország). Az anolit oldat 2 mólos kénsav volt, míg a katolit oldat 0,05 mólos sósav vagy a minta volt, melyeket Perimax 12/4 (Spetec, Németország) perisztaltikus pumpával adagoltam 0,25

mm átmérőjű Tygon® illetve Teflon csövön keresztül. A kísérleti rendszerbe 3 helyen He (4.6-os tisztaságú) gázbevezetés történt (plazmagáz és elektrokémiai cella gázárama, gáz-folyadék szeparátor, hidrogén eltávolító cella).

2.3.4. Spektrométerek

2.3.4.1. Spectrametrics SMI-III

A MIP-OES méréseimhez egy SPECTRAMETRICS SMI-III Echelle spektrométert használtam monokromátor üzemmódban.

Diszperzió / sávszélesség alakulása a következő:

	diszperzió	sávszélesség
200nm	0,061 nm/mm	0,0015 nm
400 nm	0,122 nm/mm	0,0030 nm
800 nm	0,244 nm/mm	0,0060 nm

2.3.4.2. Oceans Optics USB2000 – Miniaturizált spektrométer

Hamburgi egyetemen a kísérleteimhez használt spektrométer egy USB2000-es spektrométer (Oceans Optics, USA) CCD detektorral (SONY ILX511 nagy érzékenyséű 2048 pixelszámú), mely 200 – 500 nm spektrumtartományt egyszerre volt képes detektálni f/4,23 mm fokális távolsággal.

2.3.5. HPLC-MIP-OES mérőrendszer összeállítás Cr-speciációhoz

Az alábbiakban bemutatott kísérleti rendszert a témavezetőm által irányított kutatócsoport fejlesztette ki a Cr(III)/Cr(VI) speciációs elemzéshez. Munkám kezdetén ezekbe a vizsgálatokba kapcsolódtam be. (Heltai et al 2005, Heltai et Horváth 2006, Heltai et al. 2006, Heltai et al. 2007)

A kísérleti rendszer összeállításakor a mintaváltó hurok és a porlasztófej közé egy C18RP kromatográfiás oszlopot illesztettünk HPLC elválasztás céljából. (3. ábra)



3. ábra: HPLC-MIP-OES mérőrendszer blokk-sémája

A kísérlet során az eljárás teljesítőképességét összehasonlítottuk az optimált elválasztó rendszerhez kapcsolt MIP-OES, illetve ICP-OES detektálás alkalmazása esetén. Összehasonlítottuk a kétféle sugárforrás alkalmazása esetén keletkező zavaró mátrixhatásokat és kalibrációs problémákat is.

2.3.6. Vízminták vétele és előkészítése Hg méréshez

7 különböző helyen vettem vízmintákat Hamburgban (Németország), melyek különböző területeket jellemeznek

A vízminták stabilitása nem volt megfelelő, ezért fontos volt a minták azonnali elemzése. Minden mintát szűrést (Filtrak 390) követően kettéosztottam. Az egyik mintacsoportot mindenfajta kezelés nélkül közvetlenül elemeztem, a másik csoportot standard addíciós módszerrel vizsgáltam. Az addíció 50 µg/L Hg volt.

A mérésekhez két referencia mintát is választottam. Az egyik az SRM NIST 1640 természetes vízreferencia minta, mely ugyan higanyra nem volt bizonylatolva, azonban az általam

vizsgált zavaró mátrix elemekre igen. A referencia mintát tízszeres hígításban vizsgáltam, mivel korlátozott mennyiségben állt csak rendelkezésemre.

A másik referencia minta az SRM NIST 2781 szennyvíziszap referencia minta volt, mely $3,64 \pm 0,25$ mg/kg bizonylatolt higany tartalommal rendelkezett. Minta-előkészítésre mikrohullámú feltárást alkalmaztam (MARS 5). Mindkét referencia minta esetében standard addíciós módszert alkalmaztam 50 µg/L Hg tartalommal.

3. Eredmények

3.1. Szekvens extrakció validálása üledékmintákra, és alkalmazása talaj-, üledék-, ülepedő por-, és biofilm mintákra

3.1.1. Talaj, üledék, ülepedő por szekvens extrakciójának metodikai összehasonlítása

A vizsgált mintákat módszeresen válogattuk ki, a megfelelő terület és mintatípusnak tükröznie kellett az eltérő nehézfém-terhelés és mobilizáció összefüggéseit.

A metodikai problémák főbb okai:

- 1.) A különböző mintatípusok eltérő szervesanyag összetétele.
- 2.) A BCR módszer áztatásos jellege, melynek során az extraháló oldat összetétele folyamatosan változik
- 3.) Az áztatást követő fázisválasztás (centrifugálás, dekantálás) során lehetőség van a kioldott anyagok readszorpciójára a szilárd fázis felületi rétegében.

A szekvens extrakció során a CRM-701-es tanúsított anyagmintával az eredeti, nem módosított protokoll szerinti kioldást végeztem el, azért, hogy a Kémia és Biokémia Tanszéken korábbi vizsgálati eredményeivel a saját kapott eredményem összevethető legyenek. (Heltai et al. 2000, Halász 2010; Fekete 2003) (Mivel az üledék vizsgálatok 1995-ben már elkezdődtek a gödöllői tórendszerekben, ezért az akkor még nem módosított protokoll volt érvényben.)

A különböző eredetű mintáknak eltérő a szervesanyag és karbonáttartalma. Így a szálló porok esetén [amelyek feltehetően szénhidrogéneket (olaj, PAH) is tartalmaznak] a vízzel nem elegyedő fázis is keletkezik az extrakció során. Ezeket nehéz volt a folyadékfázistól elkülöníteni, hiába növeltük a centrifuga forgási sebességét, és idejét. Emellett ez a fázis a folyadék felszínén úszott, így már a folyadékfázis leválasztása is problémát jelentett. (Heltai et al. 2008; Fekete et al. 2008; Horváth et al. 2009)

A CRM 701 anyagminta vizsgálatának eredményei azt mutatják, hogy a Zn, Cd, Pb, Cu esetében a CRM módosított protokoll szerinti bizonylatolt értékeivel statisztikailag is elfogadható egyezést mutatnak az általunk mért értékek, azonban bizonyos elemek esetében a bizonylatolt érték és a mért referencia érték között eltérés mutatkozik. Ennek egyik oka a korábban említett eredeti protokoll használata. A módosított protokoll már pontosabb savkoncentrációt határoz meg a második valamint a harmadik lépésben, valamint az oxidációs lépés esetében a hidrogén-peroxid mennyiségét is módosították. A másik ok az eljárás negyedik lépésével magyarázható, amelyben mikrohullámú feltárást ($\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) alkalmaztam, szemben a protokollban szereplő királyvizes feltárással (Ure et al. 1993, Rauret et al. 2001).

Az ülepedő por magas nehézfém tartalommal rendelkezik, már az első lépésben kioldható frakció esetén is.

Ezek az eredmények arra hívták fel a figyelmet, hogy a nehézfém transzportban a szálló porok lényeges szerepet játszanak az ipari tevékenységből és közlekedésből származó emisszió terén. Ez különösen olyan intenzív kohászati ipari területeken jelentős, mint Kassa és környéke.

Az üledék magasabb nehézfém tartalma elsősorban a szennyvíz és a csapadékvíz által bevitt szennyeződésekől és a szálló por ülepedéséből származhat. A mezőgazdasági területeken, ha a talaj lényegesen távolabb van az ilyen szennyező forrásoktól, lényegesen kisebb nehézfém koncentrációkkal kell számolni, s ennek megfelelően kell az elemanalitikai mérés technikákat megválasztani.

3.1.2. Readszorpció jelenségének vizsgálata

Külön vizsgáltam a szekvens extrakció során azt a problémát, hogy a centrifugálással végzett fázisválasztás során a kioldott fémek a szilárd fázis felületén újra adszorbeálódnak. Ezzel a kioldás eredményét meghamisíthatják.

A readszorpció jelenségét a CRM-701-es referencia mintával végzett BCR szekvens extrakció harmadik lépését követően vizsgáltam A szilárd maradék felső részéből, valamint a maradék ezt követő homogenizálása után végeztünk szilárd próbás elemzést, AtomComp 2000 DCP készülékkel. (Heltai et al. 2011)

Az eredményeim szerint minden vizsgált elem esetében a felső réteg elemtartalma magasabb volt, mint a minta többi, homogenizált részének az elemtartalma. Ez alapján megállapítható, hogy a kioldásos technika során fennáll a readszorpció veszélye. Ez különösen a kisebb koncentrációk esetében okozhat relatíve nagyobb bizonytalanságot. Ennél megbízhatóbban csak a teljes kioldási anyagmérleggel lehetne meghatározható ez a mennyiség, azonban ez a gyakorlatban nem valósítható meg.

3.1.3. Biofilm és az eredete helyén vett üledék minták szekvens extrakciós problémáinak összehasonlítása

Vizsgálatunkkal szerettük volna a biofilm-üledék kapcsolatot és a biofilm elemtartalmának frakcionálási metodikai problémáit tanulmányozni. Azt tapasztaltuk, hogy biofilmek esetében a szekvens extrakció négy lépésének összege együttesen magasabb koncentrációt ad, mint az eredeti minta $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ -al végzett mikrohullámú roncsolása. Ennek valószínűleg az az oka, hogy míg a roncsolásnál az eredeti minta kerül feltárássra, addig a négy lépés során alkalmazott vegyszerek fokozatosan lebontják, illetve fellazítják azokat a struktúrákat (pl. sejtek, biopolimerek), amelyek a kötött vagy adszorbeált elemtartalom kioldását hátráltatják, így a negyedik lépésben a mikrohullámú roncsolás már egy előzőleg agresszív kémiai vegyszereknek kitett kvázi „fellazított” mintával találkozunk.

A három ismétlésben végzett extrakciós lépések bizonytalansága elfogadható határok között maradt, így az eredmények statisztikailag összehasonlíthatóak voltak. Megfigyelhető továbbá, hogy a biofilmek esetén az első és második frakcióban kisebb elemtartalom koncentrálódik, mint üledékek esetén. Ennek oka nem csak a felületek nagyságában keresendő, hanem az eltérő (élet)ciklusban is. Azonban a harmadik lépésben, ahol már az oxidálószer jelenléte miatt a sejtes és biopolymer struktúrák felbomlanak, a biofilm esetében rendre nagyobb elemtartalmat mértünk. Ebből megállapítható az is, hogy az üledékek szerves/szervetlen kötésű elemtartalma különbözik a biofilmekétől.

3.1.4. Különböző felületekről származó biofilm minták szekvens extrakciójának összehasonlítása

A biofilm minták vizsgálatokor törekedtünk arra, hogy egy adott területről több különböző fajta felületről is sikerüljön mintát gyűjteni. Így elemzésre Kassáról a Hernád folyóból 2 helyről (kőről) származó minta, illetve a Gödöllő-Isaszegi tórendszerből három különböző felületről sikerült értékelhető mennyiségű mintát gyűjteni (tégla, fa, kő). A mintákat szárítottuk, ezt követően darálással homogenizáltuk, majd a BCR protokollban előírt bemérésekkel, illetve egyes kisebb mennyiségben rendelkezésre álló minták esetében kevesebb mennyiséggel is elvégeztük a szekvens extrakciókat.

Az eredeti mintából, valamint a maradék szilárd frakcióból elvégeztük a $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ -os mikrohullámú feltárást és szilárdpróbás elemzést is végeztünk. Az AtomComp 2000 DCP készülékkel három párhuzamos mérést végeztünk, kivéve, ahol a kis mintamennyiség ezt nem tette lehetővé. (Horváth et al. 2010)

A szilárd próbás elemzés során kapott koncentrációk minden esetben nagyobbak voltak, mint a négy lépés összege és a pszeidototál koncentráció (eredeti minta közvetlen feltárása). Ez részben a minta inhomogenitásával (az elektródába bemért kis mennyiség), részben pedig a nagy mérési bizonytalanság illetve a biofilm nem roncsolható szilikát tartalmával magyarázható. Ezen szilikát formák a négy lépés során sem oldódnak. A négy lépés összege nagyobb, mint a pszeidototál elemtartalom, melynek okára már az előző fejezetben rámutattam.

Az eredmények alapján megállapíthatjuk, hogy a biofilm vizsgálatok esetében fontos a bemért tömeg és az extrahálószer arányának optimalizálása. (Heltai et al. 2010; Heltai et al. 2011; Horváth et al. 2011)

A különböző felületekről származó minták esetén jelentős (szignifikáns) különbség nem figyelhető meg, vagyis a felületnek nincs jelentős hatása a biofilm elemösszetételére.

Ugyanazon minta (Kassa biofilm 2) három különböző bemért tömegének szekvens extrakciós elemzését összehasonlítva megállapítható, hogy a kisebb bemérési tömeg esetén szignifikánsan magasabb kioldott elemtartalmat kaptunk. Azaz az extrahálószer/bemérési tömeg arány emelése növeli a biofilm minták esetében a kioldás hatékonyságát. Ennek oka ismét csak valószínűleg a kioldást hátráltató struktúráknak hatékonyabb lebontásával magyarázható.

3.2. A MIP-OES elem-specifikus HPLC-detektálás továbbfejlesztése

3.2.1. Előzmények: Cr(III)/Cr(VI) speciációs analitikai módszer optimalizálása

A témavezetőm, Heltai György professzor, Józsa Tibor és Fehér Balázs által megkezdett kutatásokhoz még TDK és diplomamunkám készítése folyamán kapcsolódtam a Cr(III)/Cr(VI) speciációs analitikai módszer kidolgozása és optimalizálása során.

A kutatócsoport fokozatosan haladt a rendszer kiépítésével. Kezdetben a Cr(III) / Cr(VI) specieszek jelképződését befolyásoló hatásokat nagynyomású hidraulikus porlasztás (NHP)-MIP(ICP)-OES rendszerben vizsgálták. Eluensként vizet használtak, és a MIP anyagáram terhelés optimalizálása érdekében 20 µl térfogatú bemérő hurkot alkalmaztak. Majd a HPLC oszlopot a rendszerbe kapcsolva optimalizálták az eluens metanol tartalmát az ionpár-komplekxképző jelenlétében a csúcsmagasság mérésen alapuló kiértékeléssel. Detektálásra Jobin Yvon JY 24 spektrométert használtak, így a detektálás eredményei mind az ICP, mind a MIP sugárforrás alkalmazása esetében összehasonlíthatóak voltak. A kromatográfiás jelképződést befolyásoló hatások részletesebb vizsgálatához később az erre a célra Fehér Balázs által kifejlesztett szoftverrel (Fehér 2009) is ellátott SPECTROMETRICS SMI-III spektrométert használtak, melyet követően az analitikai jeleket nemcsak csúcsmagasság, hanem görbe alatti terület szerint is ki lehetett értékelni. (Heltai et al. 2005; Heltai et Fehér 2006; Heltai et Horváth 2006; Heltai et Józsa 2007; Heltai et Fehér 2007)

A bemérőhurok térfogatának jelképződést befolyásoló hatásának vizsgálatok a kutatócsoport megállapította a kísérleti rendszer legalkalmasabbnak vélt beállításait a kvantitatív mérésekhez.

A kutatócsoport munkájába a Cr(III) és Cr(VI) kalibrációja során kapcsolódtam be.

A két eltérő krómforma ICP és MIP-OES detektálás esetén (miután mindent hozzáadtunk a rendszerhez) két nagyságrendben lineáris, eltérő meredekségű kalibrációs görbét adott.

Ugyanakkor az is megállapítható volt, hogy a görbe alatti területek kiértékelése során kisebb a mérés bizonytalansága.

Ezen kísérletek alapján megállapítottam, hogy a MIP-OES rendszer speciesz szelektív választ ad, és alkalmas mennyiségi és minőségi analízisre. A HPLC elválasztással történt összekapcsolás esetén számítani kell arra, hogy az elválasztott specieszekre eltérőek a kalibrációs görbék, ezért az elválasztó rendszeren keresztül külön-külön kell kalibrálni a két ionformát. Ezek a hatások a sokkal robusztusabb ICP-OES detektálás esetén is tapasztalhatóak voltak. Ezért általánosítható az a tapasztalat, hogy HPLC-Plazma emissziós elem-specifikus detektálás esetén nem elegendő az elem-specifikus kalibráció, hanem speciesz szelektív kalibráció kell.

Ugyanakkor az is megállapítható, hogy a MIP-OES rendszerben ezek a hatások nagyon erősen érvényesülnek, ezért kezdtem meg az újabb, az oldatos mintabevitelt jobban toleráló MIP-torch konstrukció kialakítását és alkalmazását.

3.2.2. Tandem MIP sugárforrás elemspecifikus detektorként történő alkalmazási lehetőségeinek kidolgozása

A Cr(II)/Cr(VI) speciációs analízisre alkalmazott módszer továbbfejlesztéséhez kezdtem meg egy jobban terhelhető kisülési forma kialakítását, nemzetközi együttműködés keretében. (Horváth et al. 2009; Horváth et al. 2010; Horvath et al. 2011) Ez konkrétan a tandem MIP sugárforrás-NHP-kapcsolás alkalmazása volt.

3.2.2.1. A tandem CMP-MIP-kisülés gázáramainak és mintabevitelének optimalizálása

A kísérleti rendszer összeállításakor meg kellett határozni, hogy a torchba csatlakozó két gázáram közül melyik mekkora áramlási sebességgel és milyen plazmagázzal üzemeljen.

A Beenakker-típusú rezonátorral előállított toroidális Ar-MIP illetve diffúz hengersizmetrikus He-MIP formák átalakulnak. Az elektródák köré rendeződött plazma kisülés keresztmetszete csökken, de stabilitása egyes kisülési formák esetében javul.

A NHP-alkalmazása szempontjából három különböző összeállításban vizsgáltam a víz eluensbe, vizes mintaoldatok injektálása esetén a jelképződést.

Az **első** összeállítási rendszerben a torchba csatlakozó két gázcsatlakozás (2. ábra) közül a merőlegesen becsatlakozó csövön 25 L/h áramlási sebességgel deszolvatált He (minta)gáz, míg vízszintes irányból az elektródák közé 3 L/h áramlási sebességgel szintén He gázt csatlakoztattam. A betáplált mikrohullámú teljesítmény 60 W, míg a reflektált teljesítmény 28 W volt. A rendszer tulajdonságait különböző koncentrációjú réz oldattal vizsgáltam. A bemérőhurok 100 μ L térfogatú, a tiszta víz eluens áramlási sebessége 1 mL/min volt.

A **második** összeállítási rendszerben a torchba csatlakozó két gázcsatlakozás (2. ábra) közül a merőlegesen becsatlakozó csövön 5 L/h áramlási sebességgel He gáz, míg vízszintes irányból az elektródák közé 20 L/h áramlási sebességgel deszolvatált He (minta)gázt csatlakoztattam. A betáplált mikrohullámú teljesítmény 60 W, míg a reflektált teljesítmény 28 W volt. A rendszer tulajdonságait különböző koncentrációjú réz oldattal vizsgáltam. A bemérőhurok 100 μ L térfogatú, az eluens áramlási sebessége 1 mL/min. Ebben az esetben a csúcsterületek és csúcsmagasságok sem összehasonlíthatóak, az alapjel folyamatosan ingadozott, zajos jelet kaptam. A mérés korlátozottan ismételhető a folyamatos jelingadozás miatt, azonban a detektálási határ alacsonyabb a többi beállításhoz képest.

A **harmadik** összeállítási rendszerben a torchba csatlakozó két gázcsatlakozás (2. ábra) közül a merőlegesen becsatlakozó csövön 20 L/h áramlási sebességgel deszolvatált Ar (minta)gáz, míg vízszintes irányból az elektródák közé 3 L/h áramlási sebességgel szintén He gázt csatlakoztattam. A betáplált mikrohullámú teljesítmény 60 W, míg a reflektált teljesítmény 26 W volt. A rendszer tulajdonságait különböző koncentrációjú réz oldattal vizsgáltam. A bemérőhurok 100 μ L térfogatú, az eluens áramlási sebessége 1 mL/min. Megállapítható, hogy az alapvonal sokkal stabilabb a többi rendszer összeállításokhoz képest, valamint magasabb koncentrációk esetében is határozott csúcsok jelennek meg. Azonban az argon-MIP kisülés fonalasodása miatt a rendszer stabilitása csak rövidebb ideig biztosítható.

A további kísérleteket a legnagyobb stabilitást mutató összeállítással végeztem.

3.2.2.2. Kalibrálás

Az első összeállítás mutatta a legnagyobb stabilitást, így a kvantitatív kalibrálást ezzel végeztem Cu, Pb és Cd monoelemes salétromsavas oldataival. A méréseket 3 párhuzamos ismételésben végeztem.

Réz (324,7 nm) esetében a kimutatási határ 0,24 mg/L volt, a lineáris dinamikus tartomány három nagyságrendben statisztikusan igazolható.

Ólom (368,3 nm) esetében a kimutatási határ 0,8 mg/L volt, a lineáris dinamikus tartomány 2 nagyságrendben igazolható volt.

Kadmium (228,8 nm) esetében a kimutatási határ 1,5 µg/L volt, míg a lineáris dinamikus tartomány két nagyságrendben igazolható volt.

A Cu és Pb esetében a kimutatási határ értékeket valószínűleg befolyásolta az elektródák anyaga és az elektródákon történő lerakódások miatti memória hatás. A Cd esetében jóval alacsonyabbak voltak a kimutatási határok, hiszen a Cd esetében nem kellett számolni az elektróda anyagából származó szennyezéssel. Ugyanakkor megállapítható az is, hogy a HPLC detektálásnál kerülni kell a nagyobb koncentrációjú oldatok mérését a memóriahatások csökkentésének érdekében.

Az eddigi eredmények ígéretesek a HPLC-MIP-OES összekapcsolás szempontjából, az eredeti Beenakker rezonátorban kapott lineáris dinamikus tartományok egy-másfél nagyságrenddel szélesebbek, a kimutatási képesség összemérhető.

A jövőben további vizsgálatok szükségesek a zavaró hatások megállapítására és kiküszöbölésére, valamint a memória effektusok minimalizálására, illetőleg a jobb kimutatási képességet, de kisebb stabilitást mutató plazmaformák stabilizálására.

3.3. Higany meghatározási módszer kidolgozása hidridfejlesztés és MSP plazma sugárforrás alkalmazásával

Ezeket a méréseket a Hamburgi Egyetemen végeztem. A rendszer összeállításakor törekedtem a minimális holtterefogat kialakítására, valamint különböző gázáramok megfelelő illesztésére.

Az optimális működési paraméterek megállapításához az alábbi tényezők hatásait vizsgáltam a Hg 253,65 nm-es vonalának intenzitására és a vonal mellett mérhető háttér intenzitására:

- 1.) He gázáramok áramlási sebessége.
- 2.) Az elektronizáló cella áramerőssége.
- 3.) A katolit oldat koncentrációja.
- 4.) A cella alkalmazkodási ideje.

A mérési rendszer optimális – a legjobb jel/háttér értékeket adó – jellemzőinek megállapítása során katolit oldat helyett 10 µg/L koncentrációjú Hg oldatot használtam, 0,05 M-os HCl mátrixban. Az optimális beállítási paraméterek az alábbiak voltak:

elektrolit (minta) áramlási sebessége:	1 ml/min
katolit oldat:	0,05 M HCl
anolit oldat:	2 M H ₂ SO ₄
első gázáram sebessége:	130 ml/min
második gázáram sebessége:	14 ml/min
harmadik gázáram sebessége:	20 ml/min
cella áramerőssége:	0,03 A
plazmába betáplált teljesítmény:	40W
száritáshoz (vízmegkötéshez) használt oldat:	97% H ₂ SO ₄
integrációs idő (szoftver):	300 msec

3.3.1. Kalibrálás és zavaró hatások vizsgálata

Az optimális rendszer összeállítást követve 0 µg/L -tól 750 µg/L Hg koncentráció tartományban elvégeztem a kalibrálást, mind görbe alatti terület, mind csúcsmagasság méréssel 3-3 ismétlésben.

Megállapítható, hogy a rendszer dinamikus tartománya 2 nagyságrendben igazolható, a kimutatási határ csúcsmagasság mérés esetén 0,23 µg/L, míg csúcsterület meghatározás esetén 2,51 µg/L volt.

A zavaró hatások tanulmányozásakor egy korábbi vizsgálatból indultam ki, ami alapján a zavaró elemek három csoportra oszthatók. (Pohl et al. 2008) Ennek alapján megkülönböztethetünk

potenciálisan interferáló hidridképző elemeket (As, Sb, Se, Te), nehézfémeket (Cd, Cu, Fe, Ni) és a konyhasót (NaCl), mivel ez utóbbi a természetes vizekben is megtalálható.

A zavaró hatások tanulmányozása során katolít oldat helyett 50 µg/L Hg (0,05 M HCl oldatban) oldatot választottam, mivel ez a Hg koncentráció stabil jelképződésre képes, ugyanakkor könnyen kimosódik a rendszerből, emellett a cellát folyamatosan aktív állapotban tartja.

Szelén és tellúr hozzáadása esetében erős intenzitáscsökkenést tapasztaltam.

Arzén hozzáadása esetében intenzitás növekedést tapasztaltam.

A kadmium, antimon és réz hozzáadásakor is intenzitás növekedést tapasztaltam.

Vas, kobalt és nikkell hozzáadása esetében is tapasztaltam intenzitás változást, azonban ezen elemek esetében a relatív eltérés 20%-on belüli érték volt csupán még 500 µg/L koncentráció esetében is.

Mivel a természetes vizekben magas Na koncentráció figyelhető meg, ezért a nátriumra vonatkozó vizsgálatot több nagyságrendben elvégeztem. Alacsonyabb Na koncentráció esetén nem figyelhető meg eltérés, azonban magasabb koncentrációban már ugrásszerűen jelentkezik intenzitás növekedés

3.3.2. Reális vízminták és tanúsított anyagminták higanytartalmának meghatározása

A hét felszíni vízmintát 2009. július 1-én gyűjtöttem Hamburgban. A minták instabilitása miatt a mérést a szűrést követően azonnal el kellett végezni. A mintákat két részre osztottam, egyik részt változtatások nélkül, míg a másikat standard addíciós módszerrel előkészítve mértem. A mérések eredményei alapján elmondható, hogy a természetes vízminták esetében a Hg tartalom 3,9 µg/L – 17,7 µg/L –ig terjednek.

A méréseim során ICP-OES ($\lambda_{\text{Hg}} = 184,95 \text{ nm}$) mérésekkel – felhasználva két referencia mintát – is összehasonlítottam az MSP-EcMCVG-OES rendszert, hogy megállapítsam a rendszer alkalmazhatóságát és megbízhatóságát. A referencia mintákat is kétfelé osztottam és egyik részt módosítások nélkül, míg a másikat standard addíciós módszerrel vizsgáltam.

Az SRM NIST 2781 (szennyvíziszap) referencia minta higanytartalmának mérési eredménye ICP-OES esetében $2,80 \pm 0,59 \text{ mg/kg}$, míg MSP-EcMCVG-OES esetében $2,72 \pm 0,37 \text{ mg/kg}$ volt. A mérések egymáshoz viszonyítva megfelelő eredményt mutatnak, azonban ezek elmaradnak a referencia minta bizonylatolt értékétől ($3,64 \pm 0,25 \text{ mg/kg}$). Ennek oka a mikrohullámú roncsolás során alkalmazott módszerben vagy a szűrés során bekövetkező veszteségben keresendő.

Az SRM NIST 1640 (felszíni víz) referencia minta esetében nem volt kimutatható higany tartalom.

4. Új tudományos eredmények

4.1. Szekvens extrakcióval történő elemfrakcionálás validálása üledékmintákra, és alkalmazása talaj-, üledék-, ülepedő por-, és biofilm mintákra

Megállapítottam, hogy a kiválasztott mintarendszer (talaj/üledék/ülepedő por) segítségével a nehézfémek környezeti mobilitása a szekvens extrakciós módszerekkel értékelhető. A különböző mintatípusok esetében azonban a BCR ajánlás szerinti szekvens extrakció alkalmazása metodikai problémák megoldását igényelte. Ezzel kapcsolatban a következő megállapításokat tettem:

- Üledék esetében az eredeti BCR ajánlás (2001) szerinti módosítása miatt a kétféle módon nyert adatsor összehasonlításakor figyelembe kell vennünk, hogy egyes elemek esetében (Ni, Cr) a kioldás határfoka különbözik.
- Kimutattam, hogy a BCR extrakciónál az áztatásos kioldásos műveletet követő fázisválasztás során a kioldott elemek a szilárd fázis felületén újra adszorbeálódnak és ez a hatás különösen a kisebb koncentrációban jelenlevő elemek esetében jelentős meghatározási hibát okozhat.
- A nagy szervesanyag tartalmú szilárd környezeti minták (szálló porok) esetében tapasztalható az extrakciós kioldási művelet során egy felülúszó apoláros olajos fázis megjelenése, amely az elválasztás során nem különíthető el, így az egyes frakciók között keresztkontaminációt okozhat.
- A BCR frakcionálási technikával a mobilizálható elemtartalom nagysága a talaj-üledék-ülepedő por sorrendben növekszik. Ebből megállapítható, hogy a kommunális és ipari területeken keletkező szálló por kis mennyisége ellenére is jelentős szerepet játszik a nehézfém szennyezés transzportjában. A felszíni vizek üledékében a talajokénál nagyobb nehézfém koncentráció viszont elsősorban a szennyvíz- és csapadékvízgyűjtő rendszerek által bejutó anyagáramoknak tulajdonítható.
- A vizsgált különböző környezetterhelésű területeken különböző felületeken gyűjtött biofilm és üledék minták összehasonlító vizsgálata során megállapítottam, hogy a biofilmekben megjelenő összes kioldható elemtartalmak mennyisége és aránya jó közelítéssel megegyezik az adott területen gyűjtött üledékminta összes kioldható nehézfém-tartalmával. Ugyanakkor a biofilmek esetében az egyes elemfrakciók aránya eltér az üledékminták megfelelő elemfrakcióinak arányaitól. A biofilmekben megjelennek a karbonát-formájú elemfrakciók, a vas- és mangán-oxidokhoz kötött elemfrakció jelentéktelen, ezzel szemben a szervesanyagokhoz kötött elemfrakció elemtartalma lényegesen nagyobb, mint a megfelelő üledékek esetében tapasztalt értékek.
- Megállapítottam, hogy a biofilm esetében az extrakció határfokát a az extrahálószer/minta tömegarány növelése emeli, s ez az egyes extrakciós lépések során a biofilm struktúrák hatékonyabb lebontásával magyarázható.

4.2. HPLC-MIP-OES kapcsolt technika továbbfejlesztése speciációs analitikai célokra

A kutatócsoportban korábban kifejlesztett Cr(III)/Cr(VI) speciációs analitikai módszer alkalmazása során megállapítottam, hogy a HPLC elválasztás körülményei jelentősen befolyásolják a MIP-OES elemspecifikus detektor működését, s ezek a hatások még a sokkal robusztusabb ICP-OES detektálás esetén sem elhanyagolhatók. Emiatt a plazma emissziós módszerek HPLC elválasztással történő kapcsolása esetén speciesz szelektív kalibrációra van szükség. E hatások a MIP-OES elemspecifikus detektálás esetén indokolták a MIP-kisülés stabilabb formájának kifejlesztését. E célra a Reszke által kifejlesztett kapacitív csatolású plazma – Beenakker üregrezonátor tandem MIP-torchot alkalmaztam. Optimalizáltam a különböző plazmagáz (He, Ar) alkalmazása esetén a kisülés működési paramétereit, és a nagynyomású hidraulikus porlasztás/deszolvatálós mintabevitelt, ami a HPLC-kapcsolást lehetővé teszi. Megállapítottam, hogy Cu, Pb és Cd vizes

közegből történő meghatározása esetében 2,5 – 3 koncentráció-nagyságrendben lineárisan kalibrálható munkatartományokat kaphatunk, kellő stabilitású kisülési formákkal. A kimutatási határok 1,5 µg/L – 0,8 mg/L között változtak, értéküket azonban az elektródák anyaga és a memóriaeffektusok is befolyásolják.

Ez a konstrukció versenyképes alternatíva lehet a HPLC OES elemspecifikus detektálásban, azonban a zavaró és memória hatások feltérképezése további feladatot jelent.

4.3. MSP plazma sugárforrás alkalmazása elektrokémiai hidridfejlesztéssel higany meghatározására

Az elektrokémiai hidridfejlesztés és MSP sugárforrás összekapcsolása során sikerült egy Hg mérésre jól alkalmazható kísérleti rendszert összeállítanom. A mérések során meghatároztam a rendszer optimális működési paramétereit (gázáramok, teljesítmény, folyadékáramok, oldatkoncentrációk) is. Kimutattam, hogy a vizsgált módszer érzékenysége megfeleltethető más analitikai módszerekkel. Ez elmondható a kimutatási határra és a mérés lineáris dinamikus tartományára is, így versenyképes alternatíva lehet más optikai emissziós módszerekkel. A kimutatási határ 0,23 µg/L, míg a lineáris dinamikus tartomány 2 nagyságrendben igazolható.

A zavaró hatások tanulmányozása rámutatott, hogy az összeállított rendszer nem versenyképes a klasszikus kémiai hidridezéssel, jóllehet a jelentkező mátrix hatások néhány elem esetében az alacsonyabb koncentráció tartományban nem, vagy csak kisebb mértékben jelentkeztek. A kiépített rendszert sikeresen alkalmaztam környezeti vízminták Hg-tartalmának meghatározására.

5. Következtetések és javaslatok

Az általam alkalmazott szekvens extrakciós eljárást sikeresen alkalmaztam a protokollban nem kidolgozott mintatípusokra. A vizsgálataim során megállapítást nyert, hogy az összelem-tartalom alapján a biofilm valamint az üledékminták egymással összevethetőek. Megállapítottam, hogy az extrakció során figyelembe kell venni az readszorpció jelenségét, valamint az extrakció hatásfokát a bemért mintatömeg is befolyásolja. Emiatt indokolt lehet a BCR módszer továbbfejlesztése, a munkafolyamatok gyorsítása, illetve egy folyamatos áramlású rendszer alkalmazásának kifejlesztése.

Az általam összeállított EcMCVG-MSP-OES kísérleti rendszer alkalmas környezeti minták Hg tartalmának mérésére, alacsony mátrixtartalmú minták esetében. A kísérleti rendszer összeállítása során meghatározásra kerültek a rendszer optimálisnak vélt beállítási paraméterei. A reális vízminták elemzésekor kapott eredmények jól összevethetőek voltak az ICP-OES technikával kapottakkal. A jövőben a rendszer további fejlesztését elsősorban a zavaró hatások kiküszöbölése irányában kell folytatni.

A kombinált CMP-Beenakker-MIP torch alkalmazási lehetőségeit megvizsgálva megállapítottam, hogy a rendszer stabilitása oldatminták betáplálásakor jobb, mint a korábban alkalmazott Beenakker rezonátor esetében tapasztaltak. A kísérleti rendszert néhány nehézfém vizsgálatával optimaltam, azonban a zavaró és memória hatások feltérképezése további feladatot jelent.

6. Irodalomjegyzék

1. Červený, V.; Rychlovský, P.; Netolická, J.; Šíma, J.: Electrochemical generation of mercury cold vapor and its in-situ trapping in gold-covered graphite tube atomizers. *Spectrochimica Acta Part B* 62 p.317–323 (2007)
2. Bilgic, A.M.; Engel, U.; Voges, E.; Kuckelheim, M.; Broekaert, J.A.C.: *Plasma Sources Science & Technology* Volume: 9 Issue: 1 Pages: 1-4, (2000)
3. Engel, U.; Bilgic, A.M.; Haase, O.; Voges, E.; Broekaert, J.A.C.: *Analytical Chemistry* Volume: 72 Issue: 1 Pages: 193-197, (2000)
4. Fehér, B.: Plazmaemissziós spektrometriai módszerek és elválasztási technikák összekapcsolása speciációs analitikai célokra, PhD disszertáció, Szent István Egyetem, (2009)
5. Fekete, I.: A környezetterhelés komplex értékelése a Gödöllő-Isaszeg közötti tórendszerben, Szent István Egyetem (2003)
6. Fekete, I.; Heltai, Gy.; Gemesi, Z.; Percsich, K.; Florian, K.; Tarr, Zs.: Time-scale study of heavy metals pollution in lake sediment. *Transactions of the universities of kosice* 1: pp. 57-62. (1999)
7. Fekete, I.; Horváth, M.; Halász, G.; Rusnák, R.; Boková, V.; Remeteiová, D.; Flórián, K.; Heltai, Gy.: Szilárd környezeti minták nehézfém tartalmának frakcionálása a BCR ajánlás és az optimalizált CO₂/H₂O szekvens extrakciós módszerekkel, 51. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés, Nyíregyháza, Magyarország, 30. június – 2. július, p. 92 – 95. (2008)
8. Florian, K.; Matherny, M.; Nickel, H.; Pliešovská, N.; Uhrinová, K.: Environmental Characteristics of Atmosphere of Residential Agglomerations I. Dustiness of the Agglomerations, *Chemical Papers*, 57 (5) 369-373 (2003a)
9. Florian, K.; Matherny, M.; Nickel, H.; Pliešovská, N.; Uhrinová, K.: Environmental Characteristics of Atmosphere of Residential Agglomerations II. Main, Minor and Trace Elements in the Gravitation Dust Sediments, *Chemical Papers*, 57 (5) 374-381 (2003b)
10. Halász, G.: Felszíni vizek és üledékeik minőségének megítélésére alkalmas analitikai és ökotoxikológiai módszerek fejlesztése és alkalmazása, Szent István Egyetem, (2010)
11. Heltai, Gy., Fehér B., Horváth, M.: Element specific detection in speciation analysis using microwave induced plasma atomic emission spectrometry with high performance nebulization techniques, *Colloquium Spectroscopicum Internationale XXXIV*, University of Antwerp, Belgium, 4 – 9. September, p. 187. (2005)
12. Heltai, Gy.: Mikrohullámmal indukált plazma sugárforrás és mintabeviteli rendszerek kiépítése analitikai emissziós spektrometriai célokra, MTA Doktori Értekezés, (2005)
13. Heltai, Gy.; Fehér, B.; Percsich, K.; Barabás, B.; Fekete, I.: Application of sequential extraction with supercritical CO₂, subcritical H₂O, and an H₂O/CO₂ mixture for estimation of environmentally mobile heavy metal fractions in sediments. *Analytical and bioanalytical chemistry* 373:(8) pp. 863-866. (2002)

14. Heltai, Gy.; Fekete, I.; Gemesi, Z.; Percsich, K.; Florian, K.; Tarr, Zs.: Environmental evaluation of a local lake chain affected by wastewater by means of spectrochemical analytical methods. *Microchemical journal* 59:(1) pp. 125-135. (1998)
15. Heltai, Gy.; Flórián, K.; Halász, G.; Fekete, I.; Rusnák, R.; Remeteiová, D.; Boková, V.; Horváth, M.: Comparative studies of different sequential extraction schemes for characterization of environmental mobility of heavy metals in soils, sediments and gravitation dusts, *Geophysical Research Abstracts*, Vol. 10, EGU2008-A-04153, SRef-ID: 1607-7962/gra/EGU2008-A-04153, European Geosciences Union (EGU) General Assembly, Vienna, Austria, 13 – 18 April (2008)
16. Heltai, Gy.; Horváth, M.: Coupling of microwave induced plasma atomic emission spectrometry with HPLC separations for speciation analysis, XVIIIth Slovak Spectroscopic Conference, Spišská Nová Ves, Slovakia, 15 – 18. October, p. 28. (2006)
17. Heltai, Gy.; Horváth, M.; Fehér, B.: HPLC – MIP – AES összekapcsolás lehetőségei nagy hatékonyságú porlasztási módszerekkel, 49. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés, Miskolc, Magyarország, 10 – 12. július, p. 156 – 159. (2006)
18. Heltai, Gy.; Józsa, T.; Fehér, B.; Horváth, M.: Mikrohullámmal indukált plazma sugárforrások és analitikai alkalmazásuk, 50. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés, Sopron, Magyarország, 29. május – 1. június, p. 202. (2007)
19. Heltai, Gy.; Józsa, T.; Percsich, K.: A possibility of element specific detection in HPLC by means of MIP-AES coupled with hydraulic high pressure nebulization, *Fresenius' J., Anal. Chem.*, 335, 638-641. (1996)
20. Heltai, Gy.; Józsa, T.; Percsich, K.; Fekete, I.; Tarr, Zs.: Application of MIP-AES as element specific detector for speciation analysis, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 363 (5-6), pp. 487-490 (1999)
21. Heltai, Gy.; Percsich, K.; Fekete, I.; Barabás, B.; Józsa, T.: Speciation of waste water sediments, *Microchemical Journal*, 67 (2000) 43-51
22. Heltai, Gy.; Remeteiova, D.; Horvath, M.; Szeles, E.; Halasz, G.; Fekete, I.; Florian, K.: Various Fractionation Procedures In Study Of Heavy Metals Mobility In The Environment, *Ecological Chemistry And Engineering S* 18:(1) pp. 55-65. Paper 728OP. (2011)
23. Horváth, M.; Boková, V.; Heltai, GY.; Flórián, K.; Fekete, I.: Study of application of BCR sequential extraction procedure for fractionation of heavy metal content of soils, sediments and gravitation dusts, *Toxicological & Environmental Chemistry*, Volume 92, Issue 3 p. 429-441 DOI: 10.1080/02772240903036147 (2009)
24. Horváth, M.; Halász, G.; Kucanová, E.; Fióová, B.; Fekete, I.; Remeteiová, D.; Heltai, Gy.; Flórián, K.: Study of heavy metal mobility of sediment and biofilm samples using sequential extraction procedures. *Acta Environmentalica Universitatis Comenianae* 19:(1) pp. 96-101. (2011)
25. Horváth, M.; Halász, G.; Kucanová, E.; Fióová, B.; Horváth, É.; Szécsy, O.; Fekete, I.; Remeteiová, D.; Flórián, K.; Heltai, Gy.: Evaluation of mobility of heavy metals from contaminated samples in the atmosphere-soil-water system, SETAC Europe, 20th Annual Meeting, 23-27 May 2010., Seville, Spain, MO 086 p.129. (2010)

26. Horváth, M.; Reszke, E.; Heltai, Gy. (2010): Új típusú mikrohullámú plazma torch alkalmazása nagy nyomású hidraulikus porlasztással fémes elemek vizsgálatára, 53. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés, ISBN 978-963-9970-05-2, Hajdúszoboszló, Magyarország, 30. június - 2. július, ISBN 978-963-9970-05-2, p. 63.
27. Horváth, M.; Reszke, E.; Heltai, Gy. (2011): Possibilities of new type microwave plasma torch for analytical application, In: XIV Hungarian - Italian Symposium on Spectrochemistry & 54 Annual Meeting of Hungarian Spectroscopists: Analytical Techniques and Preservation of Natural Resources. Sümeg, Magyarország, október 5 - október 7. Eötvös Loránd University, p. 76.(ISBN:978-963-9970-22-9)
28. Horváth, M.; Reszke, E.; Heltai, Gy., (2009): Application of new type microwave plasma torch for flow injection sample introduction with hydraulic high pressure nebulizer, Colloquium Spectroscopicum Internationale XXXVI, Eötvös Lóránd University, Budapest, Hungary, 30. August - 3. September, ISBN 978-963-9319-97-4, p. 95.
29. Jankowski, K.; Ramsza, A.; Reszke, E.: Polish Patent Application P-385484
30. Józsa, T.: Mikrohullámmal indukált plazma sugárforrás alkalmazása és mintabeviteli rendszerek kiépítése analitikai atomemissziós spektrometriai célokra, Egyetemi doktori értekezés, Gödöllői Agrártudományi Egyetem (1995)
31. Kádár, I.: Kármentesítési Kézikönyv 2., A szennyezett talajok vizsgálatáról, XIII. Fontosabb fogalmak és rövidítések), Környezetvédelmi Minisztérium, FHM (1998)
32. Matherny, M.; Balgavá, V.; Einax, J.: Chemometric Evaluation of Analytical Data Concerning Chemoecology of City Agglomeration, Chemical Papers, 48 (2) 95-99 (1994)
33. Pohl, P.; Zapata, I.J.; Voges, E.; Bings, N.H.; Broekaert, J.A.C.: Comparison of the cold vapor generation using NaBH_4 and SnCl_2 as reducing agents and atomic emission spectrometry for the determination of Hg with a microstrip microwave induced argon plasma exiting from the wafer. *Microchimica Acta* 161:175-184 (2008)
34. Rauret, G.; López-Sánchez, J. F.; Lück, D.; Yli-Halla, M.; Muntau, H.; Quevauviller, Ph.: The certification of the extractable contents (mass fraction) of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in freshwater sediment following a sequential extraction procedure BCR-701 (2001)
35. Remeteiová, D.; Mackových, D.; Šoltýsová, H.: Uncertainties sources in the fractionation analysis of the gravitation dust sediments *Transactions of the Universities of Košice*, 2-3/(2006) p.118-122, ISSN 1335-2334
36. Remeteiová, D.; Rusnák, R.: Evaluation of the availability of the FAAS method for determination of Cd, Cu, Pb, and Zn in the extracts of fractionation analysis of the gravitation dust sediment, *Transactions of the Universities of Košice*, 2-3/(2006) p.123-126, ISSN 1335-2334
37. Remeteiova, D.; Smincakova, E.; Florian, K.: Study of the chemical properties of gravitation dust sediments, *Microchim Acta*, 156, 109-113 p. (2007)

38. Schermer, S.; Bings, H.N.; Bilgic, M.A.; Stonies, R.; Voges, E.; Broekaert, J.A.C.: An improved microstrip plasma for optical emission spectrometry of gaseous species, *Spectrochimica Acta Part B* 58 1585–1596. (2003)
39. Templeton, D.M.: Guidelines for terms related to chemical pecciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodoligal approaches, *Pure Applied Chemistry*, 72 (8) 1453-1470 (2000)
40. Tessier, A.; Campbell, P.G.C.; Bisson, M.: Sequential extraction procedure for the specciation of particulate trace-metals, *Anal. Chem.*, 51, 844-851. (1979)
41. Uhrinová, K.; Flórián, K.; Matherny, M.: Statistical Evaluation and the Nature of the Deposited Dust of the Residential Agglomerations of the City Košice, *Chemical Papers*, 59 (4) 230-234 (2005)
42. Ure, A.M.; Quevauviller, Ph.; Muntau, H.; Griepink, B.: Speciation of heavymetals in soils and sediments – An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission-of-the-European-Communities, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 51, 135-151. (1993)
43. VDI-Richtlinie VDI 2119, Blatt 2: Messung partikelförmiger Niederschläge; Bestimmung des partikelförmigen Niederschlages mit dem Bergerhoff-Gerät (Standardverfahren) (1972)

7. A PhD értekezés témájához kapcsolódó publikációk jegyzéke

1. Tudományos folyóiratokban megjelent (közlésre elfogadott), lektorált, teljes szövegű tudományos közlemény

1.1. Idegen nyelvű, impakt faktoros folyóiratban (WEB OF SCIENCE szerint)

1.1.2. Külföldi kiadású

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, Institute of Chemistry, Slovak Academy of Sciences, Volume: 61, Issue: 6, p. 438445 ISSN: 0366-6352

Impact factor: 0,367

Független idézettség:

Owen T. Butler, Jennifer M. Cook, Christine M. Davidson, Chris F. Harrington and Douglas L. Miles: Atomic spectrometry update. Environmental analysis, J. Anal. At. Spectrom., 2009, 24, 131 - 177, DOI: 10.1039/b821579k

E. Hywel Evans, Jason A. Day, Christopher D. Palmer, W. John Price, Clare M. M. Smith and Julian F. Tyson: Atomic spectrometry update. Advances in atomic emission, absorption, and fluorescence spectrometry, and related techniques, J. Anal. At. Spectrom., 2008, 23, 889 - 918, DOI: 10.1039/b805770m

HELTAI, Gy., REMETEIOVÁ, D., HORVÁTH, M.; SZELES, E.; HALÁSZ, G.; HALÁSZ, G.; FLÓRIÁN, K. (2011): Various fractionation procedures in study of heavy metals mobility in the environment, Ecological Chemistry and Engineering S (Chemia i Inżynieria Ekologiczna), Volume: 18, Issue: 1, p 55-65 ISSN: 1898-6196

Impact factor: 0,249

REMETEIOVÁ, D.; RUSNÁK, R.; KUCANOVÁ, E.; FIÓOVÁ, B.; RUŽIČKOVÁ, S.; FEKETE, I.; HORVÁTH, M.; DIRNER, V.: (2012) Environmental study of two significant solid samples: gravitation dust sediment and soil, ENVIRONMENTAL MONITORING AND ASSESSMENT 184: pp. 1121-1130., DOI: 10.1007/s10661-011-2026-6

Impact factor: 1,436

1.2. Idegen nyelvű, nem impakt faktoros folyóiratban

1.2.2. Külföldi kiadású

RUSNÁK, R.; HALÁSZ, G.; HORVÁTH, M.; REMETEIOVÁ, D. (2009): Intensification of the BCR sequential extraction with sonication for sediments, soils, and gravitation dust sediment samples, Toxicological & Environmental Chemistry, Volume 92, Issue 3 p. 443-452 DOI: 10.1080/02772240903300139

HORVÁTH, M.; BOKOVÁ, V.; HELTAI, GY.; FLÓRIÁN, K.; FEKETE, I. (2009): Study of application of BCR sequential extraction procedure for fractionation of heavy metal content of soils, sediments and gravitation dusts, Toxicological & Environmental Chemistry, Volume 92, Issue 3 p. 429-441 DOI: 10.1080/02772240903036147

Független idézettség:

Ross A. Sutherland: BCR®-701: A review of 10-years of sequential extraction analyses, Analytica Chimica Acta, Volume 680, Issues 1-2, 8 November 2010, Pages 10-20, DOI:10.1016/j.aca.2010.09.016

HORVÁTH, M.; HALÁSZ, G.; KUCANOVÁ, E.; FIÓOVÁ, B.; FEKETE, I.; REMETEIOVÁ, D.; HELTAI, GY.; FLÓRIÁN, K. (2011): Study of heavy metal mobility of sediment and biofilm samples using sequential extraction procedures, ACTA ENVIRONMENTALICA UNIVERSITATIS COMENIANAE 19:(1) pp. 96-101.

4. Kongresszusi kiadványokban megjelent közlemények (nyomtatott formában v. elektronikus adathordozón - kizárólag az ISBN, ISSN vagy más, hitelesített kiadványaira vonatkozóan)

4.1. Teljes szövegű közlemény, alkalmi (nem periodika jellegű) kongresszusi kiadványban, idegen nyelven, lektorált formában megjelentetve

ČERVENÝ, V.; HORVÁTH, M.; AMBERGER, M.; BROEKAERT, J.A.C. (2010): Stanovení rtuťi ve vzorcích vody z přístavu v Hamburku s použitím elektrochemického generování studené páry rtuťi spojeného s miniaturním proužkovým mikrovlnně indukovaným heliovým plasmatem a OES detekcí, Chem. Listy 104, p. 552-559, ACP 2010 - Súčasný stav a perspektívy analytickej chémie v praxi

5. Kongresszusi kiadványokban megjelent közlemények (nyomtatott formában v. elektronikus adathordozón - nem hitelesített kiadványokra vonatkozóan)

5.2. Teljes szövegű közlemény magyar nyelven

HELTAI, Gy., HORVÁTH, M., FEHÉR, B. (2006): HPLC - MIP - AES összekapcsolás lehetőségei nagy hatékonyságú porlasztási módszerekkel, 49. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés, Miskolc, Magyarország, 10 - 12. július, p. 156 - 159.

HORVÁTH, M.; HALÁSZ, G.; RUSNÁK, R.; FEKETE, I.; HELTAI, Gy.; KAROL, F. (2008): Szubkritikus H₂O és szuperkritikus CO₂ extrakció optimalizálása talajokra, üledékekre és ülepedő porokra, 51. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés, Nyíregyháza, Magyarország, 30. június - 2. július, ISBN 978-963-9319-77-6, p. 88 - 91.

FEKETE, I.; HORVÁTH, M.; HALÁSZ, G.; RUSNÁK, R.; BOKOVÁ, V.; REMETEIOVÁ, D.; FLÓRIÁN, K.; HELTAI, Gy. (2008): Szilárd környezeti minták nehézfém-tartalmának frakcionálása a BCR ajánlás és az optimalizált CO₂/H₂O szekvens extrakciós módszerekkel, 51. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés, Nyíregyháza, Magyarország, 30. június - 2. július, ISBN 978-963-9319-77-6, p. 92 - 95.

HELTAI, Gy.; BAYOUMI, HAMUDA H. E. A. F.; HORVÁTH, M.; HALÁSZ, G.; FEKETE, I.: (2010) Estimation of the mobility of heavy metals in the environment using sequential extraction procedures, International Joint Conference on Environmental and Light Industry Technologies, 18-19 November 2010, Budapest, Hungary, ISBN 978-615-5018-08-4, p.71 – 76