



Élelmiszertudományi Kar

**AZ IZOTÓPARÁNY MÉRÉS ALKALMAZÁSÁNAK
LEHETŐSÉGEI A MÓDOSULATANALITIKÁBAN ÉS AZ
ÉLELMISZEREREDET VIZSGÁLATA SORÁN**

című

DOKTORI ÉRTEKEZÉS TÉZISEI

Jelölt : Üveges Márta

Témavezetők : Dr. Fodor Péter és Dr. Dernovics Mihály

Budapesti Corvinus Egyetem

Alkalmazott Kémia Tanszék

Budapest, 2008

A doktori iskola

megnevezése : Élelmiszertudományi Doktori Iskola

tudományága : Élelmiszertudományok

vezetője : Dr. Fodor Péter,
Tanszékvezető egyetemi tanár, DSc
Budapesti Corvinus Egyetem
Élelmiszertudományi Kar
Alkalmazott Kémia Tanszék

Témavezetők:	Dr. Fodor Péter Tanszékvezető egyetemi tanár, DSc Budapesti Corvinus Egyetem Élelmiszertudományi Kar Alkalmazott Kémia Tanszék	Dr. Dernovics Mihály Egyetemi adjunktus, PhD Budapesti Corvinus Egyetem Élelmiszertudományi Kar Alkalmazott Kémia Tanszék
---------------------	--	---

A jelölt a Budapesti Corvinus Egyetem Doktori Szabályzatában előírt valamennyi feltételnek eleget tett, a műhelyvita során elhangzott észrevételeket és javaslatokat az értekezés átdolgozásakor figyelembe vette, ezért az értekezés védési eljárásra bocsátható.

Az iskola és a témavezetők jóváhagyó aláírása :

.....
Az iskolavezető jóváhagyása

.....
A témavezető jóváhagyása

.....
A témavezető jóváhagyása

A Budapesti Corvinus Egyetem Élettudományi Területi Doktori Tanács

határozatában a nyilvános vita lefolytatására az alábbi Bíráló Bizottságot jelölte ki:

BÍRÁLÓ BIZOTTSÁG :

Elnöke

Biacs Péter, DSc

Tagjai

Hoschke Ágoston, CSc

Borszéki János, CSc

Fári Miklós, DSc

Opponensek

Bartha András, PhD

Posta József, DSc

Titkár

Abrankó László, PhD

1. BEVEZETÉS

Az emberiséget mindig is foglalkoztatta az őt körülvevő világ és az azt felépítő elemek vizsgálata. A régi görögök atomelméletét követően a XIX. század végéig kellett várni, míg a Curie házaspár felfedezte a radioaktivitást, valamint Thomson az elektronok létezéséről tett tanúbizonyságot. Ezzel megdőlt a régi görögök által felállított oszthatatlan atomelmélet. Majd, rövid időn belül fény derült arra is, hogy az atomok legnagyobb részét azonos protonszámú, de eltérő neutronszámú izotópok alkotják. Nem sokkal később Urey felfedezte a nehézhidrogént, a deutériumot, amit nagy sikerrel alkalmaztak nyomjelzőként a biokémiai vizsgálatok során. Az ehhez hasonló jelzőizotópos vizsgálatok eredményeképpen a magyar származású Hevesy György elsőként dolgozta ki a radioaktív nyomjelzés technikáját, amiért Nobel-díjban részesült. Az **izotópokat** létezésük ismerete óta számtalan ipar- és tudományterületen használják fel a legkülönbözőbb vizsgálatokhoz.

Az ún. „**szerves izotóphígítás**” népszerű, elterjedt technika, melyben organogén elemek stabil izotópjával (pl. D, ^{13}C , stb.) jelzett molekulákat használnak fel szerves kémiai folyamatok vizsgálata során. Az izotóphígítási technika alkalmazási köre egyre inkább szélesedik. Napjainkban egyre gyakrabban alkalmazzák a módosulatanalitikai vizsgálatok során, melynek feladata, egy adott elem különböző molekuláris formáinak szelektív meghatározása. Az így létrejött ún. „**szervetlen izotóphígítás**” segítségével elvégezhető többek között a vizsgált elem(speciesz) minőségi azonosítása, mennyiségi meghatározása, a mintaelőkészítés során végbement bomlási folyamatok ellenőrzése. Az izotóphígítási technika nagy előnye, hogy elsődleges, abszolút módszer révén, a mennyiségi analízishez nincs szükség kalibrációra. Miután a mintában a vizsgálandó elemspeciesz és az izotópeloszlásában módosított (az elem azonos/vizsgálandó módosulatót tartalmazó) adalék között kialakul az izotópegyensúly, elegendő az adalékolt minta adott izotóparányát megvizsgálni. Ezzel a technikával, pontosabb, precízebb eredményt, valamint kis kimutatási határokat érhetünk el a hagyományos kalibrációval szemben. Ha a vizsgálandó elemspeciesz kis koncentrációban van jelen a mintában, az előbb említett teljesítményjellemzőkre szükség van a mérés során. Ezzel a problémával találkozunk **butilezett-ón komponensek** környezeti mintákban történő meghatározása során is. Legfőképpen hajófestékek hatóanyagaként ismert tributil-ón és annak bomlástermékei (monobutil-ón és dibutil-ón komponensek) a vízi élőlényekre — kis koncentrációban (ng/l) — kifejtett toxikus hatásuk miatt felkerültek az Európai Unió által összeállított elsőbbségi veszélyes anyagok jegyzékébe, melyet a 2455/2001EK határozatban rögzítettek. Vizsgálatukat megnehezíti, hogy a környezetben (pl. tengervízben, édesvízben) kis koncentrációban (ng/l) vannak jelen, így meghatározásuk hagyományos kalibrációs technikákkal nehezen megvalósítható. A szervetlen izotóphígítás segítségével azonban lehetőség nyílik a

toxikus butil-ón komponensek pontos, precíz és érzékeny meghatározására környezeti mintákban is.

Emellett vannak olyan analitikai technikák, melyek a természetben fellelhető stabil izotópok arányának eltérésén alapulnak. Segítségükkel nyomon követhetünk olyan globális, természetes folyamatokat, mint pl. a csapadékkörforgás, üvegházhatás, madarak, rovarok migrációja, stb. Napjainkban azonban az említett eltérő stabil izotópok felhasználási területe tovább bővül. A mezőgazdaság és az élelmiszeripar az a két iparág, ahol ezzel a technikával végzett vizsgálatok száma egyre nő. A természetes eltéréseken alapuló stabil izotóparányok vizsgálatával megállapítható az élelmiszerek, nyersanyagok ill. takarmányok eredete, valamint az esetleges élelmiszer-előállításához illegálisan felhasznált adalékanyagok jelenléte. A fogyasztó, és más piaci résztvevő számára egyre jelentősebb szempont a vásárolt mezőgazdasági termék vagy élelmiszer jó minősége. Ezen túlmenően napjainkban megjelent az igény a termékek bizonylatolt földrajzi eredetének megjelölésére is. A **földrajzi eredet megállapítására** a könnyű, organogén elemek stabil izotóparányának meghatározása mellett a nehéz, geoelemek (Sr, Pb, stb.) stabil izotóparánya is felhasználható. Ezek közé tartozik például a $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ **izotóparány**, mely a geológiai viszonyoktól függően területről-területre, kontinensről-kontinensre változik. Segítségével a legkülönbözőbb élelmiszerek (bor, sajt, rizs, stb.) földrajzi eredete, származási helye megállapítható. Abban az esetben, ha a két termék azonos geológiai területről származik, az említett technika nem mindig szolgál megbízható eredménnyel. Azonban ha a $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparányon alapuló méréseket multielemes vagy más, pl. organogén elemek stabil izotóparányának mérésével kombináljuk, az adott földrajzi régió nagyobb „felbontásához”, így biztosabb eredet-meghatározáshoz juthatunk.

Az izotópok ilyen sokrétű használhatósága a felfedezésükkel együtt megjelenő mérőrendszerek fejlődésének tulajdonítható. A stabil izotópok mérésére alkalmas analitikai technikák közül a tömegspektrométer az, amelyet közel egy évszázada használnak kémiai elemek izotóparányának meghatározására. Az **ICPMS** (Induktív csatolású plazma tömegspektrométer) alkalmazásával a kémiai elemek, izotópok kiemelkedően precíz, pontos és érzékeny analízise valósul meg. Az említett (butil-ón és $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparány) vizsgálatok összetettsége miatt az ICPMS-t, sok esetben, más analitikai készülékekkel csatolják össze. A csatolás eredményeképpen megvalósítható a zavaró mintamátrix mérendőtől való elválasztása, valamint a mérendő elem (és módosulatainak) dúsítása és szelektív elválasztása, mely által javítható a mérési eredmény megbízhatósága és az adott elem kimutatási határa.

2. CÉLKITŰZÉS

- Az irodalom részletes áttanulmányozása után arra a következtetésre jutottam, hogy a butil-ón vegyületek meghatározására alkalmas GC-ICPMS kapcsolt rendszerben száraz plazma alakul ki, így nehezen valósítható meg a mérési paraméterek optimalizálása. Céluł tűztem ki tehát a — Magyarországon általam elsőként alkalmazott — GC-ICPMS kapcsolt rendszer paramétereinek optimalizálását, így megvizsgáltam vajon:
 - Mely paraméterek befolyásolják a mérendő jelét száraz plazma működési körülmények között illetve,
 - Alkalmas-e a xenon az első pontban megállapított rendszerparaméterek optimalizálására,
 - Egyúttal a mérendő ón jelének modellezésére, vagyis alkalmazható-e egyfajta optimálási belső standardként a mérések során.
- Magyarországon eddig, tudomásom szerint, nem dolgoztak ki mérőmódszert butil-ón komponensek vizsgálatára. Éppen ezért, céluł tűztem ki, hogy megvizsgáljam a fent említett GC-ICPMS kapcsolt rendszer alkalmasságát Magyarországról származó dunai édesvízi kagyló és üledék minták butil-ón komponenseinek meghatározására, mennyiségi analízishez izotóphígításos kalibrációt alkalmazva.
- Továbbá céluł volt felmérni az észak-spanyolországi Castropol-öböl butil-ón szennyezettségét és azt, hogy az izotóphígítással egybekötött GC-ICPMS analitikai mérőrendszer alkalmazható-e rutinszerűen tengeri üledék, biota és víz minták butil-ón tartalmának meghatározására.
- A butil-ón komponensek vizsgálatára rutinszerűen alkalmazott módszerek ellenőrzése érdekében céluł tűztem ki egy olyan butil-ón komponenseket tartalmazó mintaoldat elkészítését, és a benne oldott komponensek különböző tárolási körülmények között történő stabilitásának vizsgálatát, amely — az eredményektől függően akár — körvizsgálatokban tesztmintaként is alkalmazható.
- Az élelmiszerek földrajzi eredetének megállapítására alkalmas technikák között szerepel, a stroncium izotóparányok mérésén alapuló módszer. Munkám során céluł volt egy, a $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparány mérésére alkalmas, manuális működésű kapcsolt rendszer továbbfejlesztése. A továbbfejlesztés szempontjai között szerepelt:
 - A kapcsolt rendszer automatizálása,
 - A minta- és oldószer felhasználás csökkentése,
 - A mátrixelválasztó FI rendszer hatékonyságának növelése.
- A fent említett módszerfejlesztést követően céluł volt, hogy megvizsgáljam, a kapcsolt rendszer alkalmas-e mátrixszal rendelkező minták $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparányának pontos, precíz

meghatározására. Ennek érdekében célul tűztem ki különböző termőterületről (Magyarországról és az osztrák marchfeldi régióból) származó spárga minták $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparányának vizsgálatát és azt, hogy megvizsgáljam vajon a mért értékek alapján a különböző termőterületről származó minták elkülöníthetők-e egymástól.

3. ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK

3.1. Anyagok és módszerek ónspeciációs analízishez

3.1.1. Vizsgált minták

A tengeri minták a Spanyolország északi részén elhelyezkedő Castropol-tengeröbölből, az Eo folyó és a Cantabriai-tenger tölcésértorkolatából, míg az édesvízi kagyló- és üledékminták a Duna magyarországi (Dunaföldvár és Paks közötti) szakaszáról származtak.

3.1.2. Felhasznált vegyszerek és standard anyagok

Vizsgálataim során analitikai tisztaságú vegyszerekkel dolgoztam. Minden oldatot és mintát tömeg szerint, analitikai- vagy táramérlegem mértem be. Az ICP működtetéséhez nagytisztaságú argon gázt használtam. Ioncserélt vízként minden esetben $R > 10 \text{ M}\Omega$ ellenállású, tisztított vizet használtam. Szilárd minták (üledék, kagyló) extrakcióját minden esetben ecetsav és metanol 3:1 térfogatarányú keverékkel végeztem. A derivatizációhoz szükséges kémhatást ($\text{pH} \sim 5,4$) ecetsav pufferrel szabályoztam, melynek beállításához nátrium-acetát sót alkalmaztam. A szerves ón komponensek etilezését 0,2 M NaOH-ban oldott (2 %) NaBe_4 -tal végeztem. Az így keletkezett illékony komponenseket hexánba extraháltam.

A mérés során használt standardok: MBT (monobutil-ón triklorid, 95 %), DBT (dibutil-ón diklorid, 96 %), TBT (tributil-ón klorid, 96 %) és TeEtT (tetraetil-ón, 97 %) és a ^{119}Sn izotópjában jelzett MBT, DBT és TBT tartalmú adalék oldat.

A GC-ICPMS rendszer paramétereinek optimalizálásához 1 % xenon (Xe) tartalmú argont használtam.

A mérések minőségbiztosítására a BCR-646 és a ERM-CE-477 hitelesített referenciaanyagokat szolgálták.

3.1.3. Mintaelőkészítés

A tengervíz minta előkészítése során a szűretlen, tartósított tengervíz mintából 100 ml-t üveg mérőlombikba töltöttem és hozzáadtam 100 μl ^{119}Sn izotópban jelzett adalékot. Az így kapott adalékolt mintát 15 percig kézzel ráztam, majd a mintaoldat pH-ját 1 ml ecetsav-pufferrel

állítottam pH=5 körüli és 200 µl derivatizálószerrel adtam hozzá. Végül, 1 ml hexánt töltöttem az oldathoz, ami megakadályozta az illékony komponensek elillanását. Az elegyet 10 percig kézzel ráztam. Ezt követően a hexán fázist 2 ml-es kromatográfiás sötétfalú üvegedénybe pipettáztam és az oldatot 1 µl mennyiségre töményítettem a hexán lassú áramú nitrogénben való elpárologtatásával. Végül ezt a mennyiséget (1 µl) injektáltam a GC-ICPMS rendszerbe.

A fagyaszttva szárított, homogenizált üledék mintából 0,25 grammot mértem be mikrohullámú roncsoló edénybe és hozzáadtam a megfelelő mennyiségű (ez esetben 100 µl) adalékot. Ezután 4 ml extrakciós oldatot adtam a mintához. A minta mikrohullámú roncsolóban 90 W teljesítmény mellett 4 percig extrahálódott. 250 µl extraktumot 4 ml ecetsav-pufferbe töltöttem és 500 µl derivatizálószerrel, végül 1 ml hexánt adtam a mintaoldathoz. Az oldatot 10 percig kézzel ráztam, majd a hexán fázist 2 ml-es sötét edénybe pipettáztam és a mérés idejéig mínusz 18 °C-on, sötétben tároltam. A mérés előtt a hexánt lassú áramú nitrogénben elpárologtattam, majd az 1 µl mennyiségre töményített oldatot GC-ICPMS-sel vizsgáltam.

A liofilizált, homogenizált biológiai mintából 0,25 grammot mértem be, és hozzáadtam a megfelelő mennyiségű (ez esetben 100 µl) adalékot. Ezután 5 ml extrakciós hozzáadása után a mintát 37 °C-os vízfürdőben 2 órát extraháltam. Miután a minták szobahőmérsékletűre hűltek, az extraktumból 300 µl-t 4 ml ecetsav-pufferbe töltöttem és 500 µl derivatizálószerrel és végül 1 ml hexánt adtam hozzá. Az oldatot 10 percig kézzel ráztam, majd a hexán fázist 2 ml-es sötét edénybe pipettáztam. Ezt követően a hexánt lassú áramú nitrogénben elpárologtattam, majd az 1 µl mennyiségre töményített oldatot GC-ICPMS-sel vizsgáltam, vagy a 2 ml oldatot a mérés idejéig - 18 °C-on, sötétben tároltam.

3.1.4. Az alkalmazott eszközök és műszerek

(1) GC-ICPMS, ahol a GC: Varian Model 3400, míg az ICPMS: HP-4500, (2) GC-ICPMS, ahol a GC: Agilent 6890, míg az ICPMS: Agilent 7500ce; Liolab liofilező, Model Digiterm 100 vízfürdő, Model 1200 mikrohullámú roncsoló.

3.2. Stroncium izotóparány analíziséhez használt anyagok és módszerek

3.2.1. Vizsgált minták

Stroncium izotóparány mérését Magyarországon és Ausztriában természetett 5-5 db spárga mintán (*Asparagus officinalis*) végeztem el. Az osztrák spárgaminták a marchfeldi régióból származnak, míg a magyarországi spárgaminták országon belüli pontos származási helye ismeretlen.

3.2.2. Felhasznált vegyszerek és standard anyagok

Vizsgálataim során analitikai tisztaságú vegyszerekkel dolgoztam. Az ICP működtetéséhez nagytisztaságú argon gázt használtam. Az oldatkészítéshez forráspont alatti kétszeres desztillációval továbbtisztított tömény salétromsavat, ioncserélt vízként $R > 18 \text{ M}\Omega$ ellenállású vizet használtam. 100-150 μm szemcseátmérőjű stroncium specifikus gyantá alkalmaztam kolonnatöltetként. Stroncium standard oldatként és minőségbiztosítás céljából a hiteles izotóppozszetéttel rendelkező NIST SRM 987 SrCO_3 referencia anyagot alkalmaztam. A mátrixelválasztás hatékonyságának vizsgálatához 1000 $\mu\text{g/g}$ koncentrációjú rubídium standardból vízzel hígított oldatokat használtam. Az oldatok tárolása salétromsavval tisztított polietilén (PE) palackokban történt.

3.2.3. *Mintaelőkészítés*

A spárgaminták mérésre előkészítve (roncsolva) jutottak el hozzám. A roncsolást Swoboda és munkatársai végezték el, melyről publikációjukban részletesen olvashatunk (Swoboda et al, 2008. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 390 487-494.)

3.2.4. *Az alkalmazott eszközök és műszerek*

Automatizált FI-Sr/mátrixelválasztás-MC-ICPMS kapcsolt rendszer.

4. EREDMÉNYEK

4.1 A GC-ICPMS kapcsolt rendszer működési paramétereinek optimalizálása

Doktori munkám során optimalizáltam az Agilent 6890 GC és 7500ce ICPMS műszerekből álló kapcsolt rendszer működési paramétereit. Az optimalizálást 1 % Xe tartalmú Ar gáz segítségével végeztem el. Megállapítottam, hogy a az ionképződést és ionbevittelt befolyásoló paramétereit vannak a legnagyobb hatással a Xe jelére, illetve hogy a Xe jele által beállított optimális működési paraméterek alkalmazhatók butilezett ónkomponensek vizsgálata során optimális paraméterként.

4.2. Butilezett ónvegyületek meghatározása környezeti mintákban

Elvégeztem az észak-spanyolországi Castropol-tengeröböl állapotfelmérését. Megvizsgáltam az öbölből vett tengervíz minták, üledék minták és a castropoli osztrigatenyésztő vállalat által küldött biológiai minták butilezett-ón tartalmát GC-ICPMS technikával, izotóphígítást alkalmazva. Az ICP-MS-ben fellépő tömegtorzítás miatt a mért izotóparányokon matematikai korrekciót alkalmaztam, megvizsgáltam a módszer analitikai

teljesítményjellemzőit, és elvégeztem a módszer minőségbiztosítását a megfelelő hiteles anyagminták segítségével.

Elsőként állapítottam meg, hogy az észak-spanyolországi Castropol-tengeröböl vizében — a jelenlevő szennyező források ellenére — kis butil-ón koncentrációk mérhetők. Az üledék minták vizsgálata azonban pontszerű szennyezéseket vet fel a halászkikötők környezetében, valamint az is bebizonyosodott, hogy az osztrigákban mutatkozik a legnagyobb mértékű bioakkumuláció a többi, általam vizsgált biológiai mintához képest.

Magyarországi édesvízi minták (víz, üledék, kagyló) butil-ón tartalmát, tudomásom szerint egyedül, a Duna-védelmi Nemzetközi Bizottság (ICPDR) által szervezett JDS projekt keretein belül vizsgálták először 2001-ben, majd 2007-ben. Ezért célom volt az általam optimalizált GC-ICPMS kapcsolt rendszer (4.1. fejezet) alkalmasságát tesztelni édesvízi minták butil-ón meghatározása során. Az ICP-MS-ben fellépő tömegtorzítás miatti a mért izotóparányokon matematikai korrekciót alkalmaztam, megvizsgáltam a módszer analitikai teljesítményjellemzőit, és elvégeztem a módszer minőségbiztosítását a megfelelő hiteles anyagminták segítségével.

Megállapítottam, hogy az édesvízi mintákban mérhető butil-ón koncentráció megegyezik az irodalomban olvasható átlagértékekkel, viszont a komponensek mintázatát vizsgálva azt tapasztaltam, hogy a monobutil-ón (MBT) mennyisége mindkét mintatípusban meghaladja a többi butil-ón komponens mennyiségét.

4.3. Butilezett ónvegyületek stabilitásának vizsgálata

Butilezett ónkomponensek stabilitásának vizsgálata céljából butil-ón standardokból tesztoldatokat készítettem. Az így elkészült azonos butil-ón összetételű és koncentrációval rendelkező tesztoldatokat három csoportra osztottam: (1) az elkészítés napján, a kezdeti vizsgálatokban részt vett véletlenszerűen kiválasztott 3 db mintára, (2) a hűtőben (4 °C) tárolt mintákra, és a (3) szobahőmérsékleten tárolt 9 db randomszerűen kiválasztott mintákra. A minták elkészítésének napján megmértem 3 db mintát, majd 24 nap alatt további 6 mérést végeztem.

Az eredmények alapján elmondható, hogy a butil-ón komponensek mind a hűtőben (4 °C-on), mind a szobahőmérsékleten tárolt mintákban 24 napon keresztül stabilak maradtak. Növekvő vagy csökkenő tendencia a komponensek koncentrációértékeiben nem volt tapasztalható. A mérési eredmények alapján, a preparált mintákban az egyes komponensek koncentrációit a következő értékekben állapítottam meg [ng(Sn)/g]:

$$\text{MBT: } 55,1 \pm 1,7; \quad \text{DBT: } 81,2 \pm 1,9; \quad \text{TBT: } 118,8 \pm 3,7;$$

Az elmondottak alapján megállapítható, hogy az azonos módon előkészített és tárolt szintetikus minták — adott időintervallumban — alkalmasak körelemzésben történő vizsgálatra vagy laboratóriumi referencia mintának (LRM).

4.4. A FI-Sr/mátrixelválasztás-MC-ICPMS módszer továbbfejlesztése stroncium izotóparány spárga mintákból történő meghatározására

Korábban, a VIRIS Laboratóriumban (BOKU, Bécs, Ausztria), földrajzi eredet ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóp arány) megállapítására összeállított, manuálisan működtetett FI-Sr/mátrixelválasztás-MC-ICPMS kapcsolt rendszer továbbfejlesztése volt a cél. A fejlesztés főbb szempontjai között szerepelt, hogy lecsökkenjen az analízisre fordított energia és idő, valamint, hogy kevesebb mintát és oldószert használjunk fel vizsgálataink során. Az így összeállított, továbbfejlesztett kapcsolt rendszert ezt követően magyarországi és ausztriai termőterületről származó spárga minták $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparányának mérésére használtuk fel.

A fejlesztés eredményeképpen elsőként valósítottam meg a fent említett kapcsolt rendszer automatizálását, mely lehetővé tette a rendszert felépítő egységek összehangolt, megbízható működését. Ezt követően a Rb/Sr elválasztást biztosító, házilag készített, Sr-specifikus gyantával töltött kolonna mátrixelválasztó képességét növeltem meg (akár 100/1=Rb/Sr tartalmú minta $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparánya is pontosan, precízen megmérhető) a kolonna paramétereinek megváltoztatásával, valamint lecsökkent az analízishez szükséges mintamennyiség is.

Ezután, izotóp referencia minta segítségével, meghatároztam a $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparány mérés pontosságát befolyásoló spektrális és mátrixből eredő interferenciákat, a módszer teljesítményjellemzőit és azt, hogy az általam alkalmazott matematikai (tömegtorzítás és mátrixhatás miatt alkalmazott) izotóparány korrekciós módszerek milyen hatással vannak az eredményre. Vizsgálataim során bebizonyosodott, hogy számolni kell a mérés során fellépő zavaró hatásokkal és, hogy a pontos végeredmény érdekében az alkalmazott mátrixelválasztás mellett matematikai korrekciók alkalmazása is szükséges.

Végül, az automatizált on-line FI-Sr/mátrixszeparáció-MC-ICPMS kapcsolt rendszer segítségével a Magyarországról és Ausztriából származó spárga mintákban megmért (és matematikailag korrigált) $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparány alapján levonható az a következtetés, hogy a magyarországi spárga mintákat feltehetően az osztráktól eltérő korú kőzeteken képződő talajokon termesztették, így azok statisztikailag elkülöníthetők az osztrák marchfeldi régióból származó spárga mintáktól. A Magyarországról származó mintákon belül és azok között mért eltérő, és nagy szórással rendelkező $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparányok alapján feltételezhető, hogy a magyarországi minták geológiailag nagyon eltérő talajokon termettek.

5. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

1. Megvizsgáltam, hogy a GC-ICPMS kapcsolt rendszerbe juttatott 1 % xenon tartalmú argon kromatográfiás vivőgáz által szolgáltatott xenon jele alkalmas-e az ionképződést és az ionbevitt szabályozó működési paraméterek optimalizálására, valamint a mérendő ón jelének modellezésére száraz plazma körülmények között. Vizsgálataim során bebizonyosodott, hogy a kapcsolt rendszerben stacioner jelként megjelenő xenon, alkalmas a viszonylag kis teljesítményű száraz plazma paramétereinek optimalizálására, valamint belső standardként is alkalmazható óntartalmú szerves komponensek mérésekor. Meg kell azonban említeni, hogy a xenonos vivőgáz a butil-ón komponensek gázkromatográfiás elválasztása során 60 %-os jelsuppressziót okoz, így alkalmazását az optimális időszakára kell szűkíteni vagy más módon, például a make up gázzal kell a rendszerbe juttatni.
2. Megállapítottam, hogy az 1. pontban bemutatott GC-ICPMS kapcsolt rendszer, izotóphígítással történő mennyiségi meghatározással egybekötve, alkalmas Magyarországról származó dunai édesvízi minták ónspeciációs vizsgálatára. Vizsgálataim során bebizonyosodott, hogy megfelelő kimutatási határkoncentrációkat és precíz mérési eredményeket lehet elérni a GC-ID-ICPMS módszer segítségével. Emellett, a mintamatrixszal megegyező hitelesített butil-ón tartalmú minták vizsgálata során mért eredmények is jól illeszkednek a referencia tartományba. A dunai üledék és kagyló minták GC-ID-ICPMS vizsgálata alapján megállapítható, hogy a bennük mérhető butil-ón koncentráció megegyezik az irodalomban olvasható átlagértékekkel, viszont a komponensek mintázatát vizsgálva azt tapasztaltam, hogy a monobutil-ón (MBT) mennyisége mindkét mintatípusban meghaladja a többi butil-ón komponens mennyiségét.
3. A GC-ID-ICPMS mérési módszert alkalmazva elsőként állapítottam meg, hogy az észak-spanyolországi Castropol-tengeröböl vizében — a jelenlevő szennyező források ellenére — kis butil-ón koncentrációk mérhetők. A tengervíz minták 20 %-ának tributil-ón tartalma (TBT) azonban meghaladja a USEPA által ajánlott 3 ng(Sn)/kg határértéket. Megállapítottam, hogy a vízminták nagy részében az RTBT/DBT arány (mely a TBT bomlásáról ad információt) 2 és 6 közötti érték, a katonai hajó környezetéből származó vízminták esetén azonban ez az érték 7-14 közé emelkedik, mely újabb keletű szennyezőforrásra utal. Bizonyítékot nyert továbbá, hogy az apály idején a Castropol-tengeröbölből vett üledék mintákban kis (ng/l szintű) butil-ón koncentráció mérhető, kivételt képez a halászkikötőből származó üledékminta, amelyben több, mint két nagyságrenddel nagyobb TBT és DBT, valamint egy nagyságrenddel nagyobb MBT koncentrációt mértem.

Meghatároztam az öbölben tenyésztett osztriga minták és az öböl természetes bioszférájában megtalálható tengeri sün, késkagyló és kékkagyló minták butil-ón tartalmát is. A mérési eredmények alapján megállapítható, hogy a tengervíz mintákban mért butil-ón koncentrációkhoz képest a biológiai minták közül az osztriga mintákban jelentkezett a legnagyobb bioakkumuláció.

4. Egy módszer butil-ón mérésére való alkalmassága körvizsgálatban való részvétellel is bizonyítható. Ezért, 49 db MBT, DBT és TBT tartalmú tesztoldatot készítettem el, amiket különböző hőmérsékleten tároltam. A huszonnégy napon át tartó tárolási vizsgálat során bebizonyosodott, hogy a GC-ID-ICPMS módszer alkalmazható a butil-ón komponensek stabilitásvizsgálatára. Emellett, varianciaanalízis segítségével megállapítottam, hogy a szobahőmérsékleten és a hűtőben tárolt tesztoldatokban, különböző napokon mért butil-ón koncentrációk között nincs szignifikáns különbség. Ily módon megállapítható, hogy az adott időintervallum figyelembevételével a tesztminták alkalmasak körelemzésben történő vizsgálatra vagy laboratóriumi referencia mintának.
5. Elsőként valósítottam meg a földrajzi eredet megállapítására alkalmas, stroncium izotóparány mérésen alapuló, manuális vezérlésű, on-line FI-Sr/mátrixelválasztás-MC-ICPMS kapcsolt rendszer automatizálását. Megfelelő technikai eszközök segítségével biztosítottam a rendszerbe épített új egységek összehangolt és megbízható működését. Megállapítottam, hogy az áramló oldatos (FI) rendszer mátrixelválasztó hatékonyságának növelése érdekében készített kétféle méretű Sr-specifikus kolonna közül, a 40 µl töltetértfogató kolonna felel meg az izotóparány mérésekkel és a mátrixelválasztásokkal szemben támasztott követelményeknek. A kolonna tesztelése során bebizonyosodott, hogy a kolonna akár Rb/Sr=100/1 arányú mátrixelválasztásra is képes hosszabb mosási idő alkalmazásával. A manuális vezérlésű alaprendszer továbbfejlesztésével lecsökkent a felhasznált minta-és oldószermennyiség, továbbá megnőtt a FI rendszer hatékonysága.
6. Megvizsgáltam, hogy az 5. tézispontban szereplő kapcsolt rendszer alkalmazható-e Magyarországról és Ausztriából gyűjtött spárga minták megkülönböztetésére a bennük mérhető $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparányok alapján, és hogy a mintákban mérendő Sr időben változó jeléből származó mérési bizonytalanság kiküszöbölésére használt matematikai korrekciós lépések hatással vannak-e a végeredményre. Kísérleteim során megállapítottam, hogy az automatizált on-line FI-Sr/mátrixszeparáció-MC-ICPMS kapcsolt rendszer pontos, precíz $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparány mérést tesz lehetővé, ezért a különböző típusú talajokon termelt spárga

minták megkülönböztetésére is alkalmas, a bennük mérhető $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparány alapján. A mintákban mért $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparány alapján levonható az a következtetés, hogy a magyarországi spárga mintákat feltehetően az osztráktól eltérő korú kőzeteken képződő talajokon termesztették, így azok statisztikailag elkülöníthetők az osztrák marchfeldi régióból származó spárga mintáktól, a bennük mért $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparány alapján. Továbbá, az is feltételezhető, hogy a magyarországi minták geológiailag nagyon eltérő talajokon termettek, amit az azonos mintákban mérhető $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparányok nagy szórása és a minták közötti inkohérens $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparány értékek támasztanak alá. Végül megállapítottam, hogy a spárga minták mérése során tapasztalt jelintenzitás csökkenés a mátrixszeparációs kolonna degradációjának eredménye.

7. PUBLIKÁCIÓS TEVÉKENYSÉG

Impakt faktoros folyóiratokban megjelent közlemények

- 2007 **Márta Üveges**, Pablo Rodríguez-González, J. Ignacio García Alonso, Alfredo Sanz-Medel, Péter Fodor, Isotope dilution analysis mass spectrometry for the routine measurement of butyltin compounds in marine environmental and biological samples, *Microchemical Journal*, 85 (2007) 115-121 (**2008 ISI-impakt faktor: 1.800**); **Hivatkozások száma: 3**
-
- Márta Üveges**, László Abrankó and Péter Fodor, Optimization of GC-ICPMS system parameters for the determination of butyltin compounds in Hungarian freshwater origin sediment and mussel samples, *Talanta*, 73 (2007) 490–497. (**ISI-impakt faktor: 3,374**); **Hivatkozások száma: 3**
-
- 2008 Patrick Galler, Andreas Limbeck, **Márta Üveges**, Thomas Prohaska, Automation and miniaturization of an on-line flow injection Sr/matrix separation method for accurate, high throughput determination of Sr isotope ratios by MC-ICP-MS, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 23 (2008), 1388–1391. (**ISI-impakt faktor: 3,269**); **Hivatkozások száma: 1**

Publikációk konferencia kiadványban

Magyar nyelvű teljes

- 2004 **Üveges Márta**, Szilárd fázisú mikroextrakció (SPME) kinetikájának mérése, *MÉTE XV. OTDK, Budapest, 2004* (előadás)

Magyar nyelvű összefoglaló

- 2008 Csiki Tímea, Vezmár Albert, Dr. Garay Ferenc, Farkas Gyula, **Üveges Márta**, Fülöp Julianna, Dr. Náray Miklós, Jártassági vizsgálatok szerepe a mérési módszerek megbízhatóságának ellenőrzésében, *Magyar Munkahigiénés és Kémiai Biztonsági Tudományos Társaság XXVI. Nemzeti Kongresszusa, Orosháza-Gyopárosfürdő, 2008* (előadás)

Nemzetközi összefoglaló

- 2004 Csilla Soeroes, Richard Schäffer, László Abrankó, Zsuzsa Jókai, **Márta Üveges**, Mihály Dernovics, Peter Fodor, The role of As, Hg, Se and Sn speciation in food analysis, 2nd *Central European Congress on Food, Budapest, 2004* (poszter)
-
- 2005 **Márta Üveges**, László Abrankó, Péter Fodor, Characterization of a new analytical hyphenated technique: GC-splitting effluent-FID/ICP-MS for the determination of pesticides, *European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry, Budapest, 2005* (poszter)
-
- Márta Üveges**, Pablo Rodríguez-González, J. Ignacio García Alonso, Alfredo Sanz-Medel, Péter Fodor, Isotope Dilution Analysis Mass Spectrometry for the routine measurement of butyltin compounds in marine environmental and biological samples, *XII Hungarian-Italian Symposium on Spectrochemistry, Pécs, 2005* (előadás)

- 2006 **Márta Üveges**, László Abrankó, J. Ignacio García Alonso, Péter Fodor, Optimization of GC-ICPMS for the determination of organotin compounds in Hungarian freshwater environmental samples, *13th Biennial National Atomic Spectroscopy Symposium Glasgow, Scotland, 2006* (poszter)
-
- Márta Üveges**, Pablo Rodríguez-González, Giuseppe Centineo, J. Ignacio García Alonso, Organización de un ejercicio de intercomparación para la determinación de compuestos organoestannicos, *3th Reunión de la Sociedad Española de Espectrometría de Masas, Oviedo, Spanyolország 2006* (poszter)
-
- 2007 **Márta Üveges**, László Abrankó, and Péter Fodor, Investigation of dry plasma conditions in GC-ICPMS coupled system, *European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry, Taormina, Italy, February 18-23, 2007* (poszter)