

NAGYHATÉKONYSÁGÚ MINTABEVITELI TECHNIKÁK
FEJLESZTÉSE AZ ELEMENALITIKÁBAN

ABRANKÓ LÁSZLÓ

doktori (PhD) értekezése

Készült a Budapesti Corvinus Egyetem

Alkalmazott Kémia Tanszékén

Budapest, 2006

A doktori iskola

megnevezése: Élelmiszertudományi Doktori Iskola

tudományága: Élelmiszertudományok

vezetője: Dr. Fekete András
egyetemi tanár, az MTA doktora
Budapesti Corvinus Egyetem, Élelmiszertudományi Kar
Fizika- Automatika Tanszék

Témavezető: Dr. Fodor Péter
Tanszékvezető egyetemi tanár, az MTA doktora
Budapesti Corvinus Egyetem, Élelmiszertudományi Kar
Alkalmazott Kémia Tanszék

A doktori iskola- és a témavezető jóváhagyó aláírása:

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 nyilvános vitára bocsátható.

.....
Az iskolavezető jóváhagyása

.....
A témavezető jóváhagyása

A Budapesti Corvinus Egyetem Élettudományi Területi Doktori Tanács 2006 október 3-i határozatában a nyilvános vita lefolytatására az alábbi bíráló Bizottságot jelölte ki:

BÍRÁLÓ BIZOTTSÁG:

Elnöke

Szabó S. András, DSc

Tagjai

Bartha András, PhD

Heltai György, CSc

Hoschke Ágoston, CSc

Opponensek

Galbács Gábor, PhD

Posta József, DSc

Titkár

Stefánka Zsolt, PhD

TARTALOMJEGYZÉK

1	BEVEZETÉS.....	7
1.1	A mintabevitel jelentősége az elemanalitikában.....	9
2	IRODALMI ÁTTEKINTÉS.....	13
2.1	Mintabevitel során lejátszódó folyamatok.....	13
2.2	Mintabeviteli módszerek csoportosítási lehetőségei.....	13
2.3	Szilárd minták mintabeviteli lehetőségei	14
2.4	Folyadék halmazállapotú minták beviteli lehetőségei	18
2.4.1	Termikus módszerek	18
2.4.2	Porlasztásos módszerek.....	19
2.4.2.1	A pneumatikustól eltérő porlasztási eljárások.....	25
2.4.3	Hidraulikus porlasztás	28
2.4.4	Deszolvatáció	31
2.5	Gázfázisú mintabevitel lehetőségei	32
2.5.1	Hidridfejlesztés	34
2.5.2	Kelátképzés	36
2.5.3	A mintabevitel derivatizációt követő műveletei	37
2.5.4	Szilárd fázisú mikroextrakció	41
2.5.4.1	Az SPME elméleti háttere.....	42
3	CÉLKITŰZÉS	47
4	ANYAG ÉS MÓDSZER	49
4.1	„Detektorként” alkalmazott műszerek	49
4.1.1	ICP-TOFMS	50
4.1.2	ICP-HR-MS.....	51
4.1.3	EI-Q-MS.....	52
4.1.4	ECD.....	54
4.2	Alkalmazott mintabeviteli eszközök.....	54
4.2.1	HHPN.....	54
4.2.2	FI-HG	55
4.2.3	SPME	55
4.3	Mintaelőkészítés teljes elemtartalom meghatározásához.....	56
5	EREDMÉNYEK.....	59
5.1	Hidridfejlesztésen alapuló, diszkrét mintabeviteli módszert alkalmazó multielemes ICP-MS módszer	59
5.1.1	Módszeroptimalás	60

5.1.2	Elő-redukció	65
5.1.3	A kidolgozott módszer analitikai jellemzői	67
5.1.3.1	Precizitás	69
5.1.3.2	Hiteles anyagminták mérése	69
5.1.4	A FI-HG-ICP-TOFMS rendszer eredményeinek összefoglalása	71
5.2	Hidraulikus nagynyomású porlasztást és diszkrét mintabeviteli módszert alkalmazó multielemes ICP-MS módszer.....	73
5.2.1	A mérőműszer optimalálása.....	74
5.2.2	A mintabeviteli rendszer optimalálása.....	76
5.2.2.1	Minta térfogatárama	76
5.2.2.2	Az aeroszolt szállító gázáram.....	77
5.2.2.3	Deszolvatálás.....	78
5.2.3	A kidolgozott módszer analitikai jellemzői	80
5.2.3.1	Kimutatási határok és precizitás.....	81
5.2.3.2	Hiteles anyagminták mérése	83
5.2.4	A HHPN-ICP-TOFMS rendszer eredményeinek összefoglalása.....	84
5.3	Kelát-származékképzést alkalmazó SPME mintabeviteli technika elemanalitikai alkalmazása króm meghatározására.....	87
5.3.1	A módszerfejlesztés folyamata	87
5.3.2	Gázkromatográfiás módszer.....	90
5.3.3	SPME extrakció optimalálása	91
5.3.4	A derivatizáció	93
5.3.4.1	A reakciótermék minőségi megerősítése	94
5.3.5	A derivatizáció paramétereinek optimalálása	96
5.3.5.1	A kelátképző reagens mennyiségének optimalálása	97
5.3.5.2	A derivatizáció idejének optimalálása	97
5.3.6	Az integrált extrakciós-dúsítási-mintabeviteli rendszer sajátosságai	98
5.3.7	A módszer alkalmazása ICP-MS detektálással	100
5.3.8	A módszer alkalmazása tengervíz krómtartalmának meghatározására.....	103
5.3.8.1	Mérési eredmények	105
5.3.9	Összefoglalás.....	107
6	ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK	109
7	ÖSSZEFOGLALÁS	113
8	SUMMARY	115
9	MELLÉKLETEK	117
9.1	Irodalomjegyzék.....	117
9.2	SPME egyensúlyi viszonyaira vonatkozó egyenlet levezetése	124

1 Bevezetés

Immáron 146 éve annak, hogy Kirchhoff és Bunsen közzé tették, „Chemical Analysis by Observation of Spectra” című cikküket [KIRCHHOFF 1860], mely talán az első atom-spektroszkópiai tárgyú analitikai munkának tekinthető. Azóta az atom-spektroszkópiának számos válfaja alakult ki, melyek mindegyike valamilyen spektrokémiai elvet kihasználva, a különböző minták elemösszetételének műszeres meghatározását hivatott megvalósítani. A színeképelemzés elvén alapuló atom-spektroszkópiai módszerek mellett – igen bonyolult fejlődési pályán ugyan – de a tömegspektrometriának is kifejlődött egy olyan ága, amely alkalmas az elemösszetétel meghatározására. Ezekről az analitikai módszerekről összefoglalóan elmondhatjuk, hogy az elemösszetétel műszeres meghatározására alkalmazott technikák között, mára a legelterjedtebbeké váltak.

A műszaki tudományok fejlődésének köszönhetően, e módszerekhez használatos berendezések, az idők során egyre összetettebbek, bonyolultabbak lettek. A különféle mérőrendszerek, ezeket a nem feltétlenül pozitív tulajdonságokat azonban, érzékenységük, pontosságuk, precizitásuk, állékonyságuk stb. javítása érdekében tett fejlesztések folyamánként érdemelték ki. A manapság elterjedt korszerű eszközökkel tehát, így látszólag könnyebbé, egyszerűbbé vált az elemanalitikai feladatok megoldása. Egy mai korszerű lángfotométerrel végzett mérés ugyanis kétségtelenül könnyebben (de legalábbis egyszerűbben) kivitelezhető, mint egy hasonló feladat, a XIX. század közepén, Kirchhoff és Bunsen készülékével lehetett. Ez az egyszerűsödés azonban mégiscsak látszólagos, hiszen a mai analitikusnak feltett kérdések – akár csak a műszerek – az idők során szintén összetettebbé lettek és a válaszok megtalálására szánt idő is lecsökkent. Ezért a tudományt ma foglalkoztató kérdések megválaszolása, a legkorszerűbb műszerek rendelkezésre állása mellett sem lett egyszerűbb, mint az bármely kor, bármely kutatójának lehetett.

Az imént vázolt, a megoldandó kérdések és a megoldást segítő eszközök egymásra hatásából kialakuló fejlődési spirál eredményeképpen beszélhetünk ma teljes mértékben számítógép vezérelt és ellenőrzött szimultán multieleemes módszerekről, vagy „megapixel” CCD detektorokról, illetve az atom-tömegspektrometria, vagy más néven szervesetlen tömegspektrometria területén például, másodpercenként 20000 teljes tömegspektrumot feldolgozni képes készülékekről. Az atomok meghatározására alkalmas spektrometriai mérőrendszereken végrehajtott fejlesztések, a gerjesztőforrástól, a detektáláson keresztül, a

jelfeldolgozásig, szinte minden részegységet érintettek. Más szavakkal azt mondhatjuk, hogy a készülék gerjesztőforrásába, atom- vagy ionforrásába bejutott mintarészletben található, elemanalitikai szemszögből értékes információt, (azaz hogy az milyen összetételben tartalmazza a különböző elemeket) e fejlesztéseknek köszönhetően jóval eredményesebben tudjuk kinyerni. Ez az eredményesség többek között az jobb felbontásnak, az érzékenyebb, gyorsabb detektálásnak és nem utolsósorban a hihetetlen kényelmet jelentő számítógépes jelfeldolgozásnak, valamint a minden részegységre kiterjedő számítógépes szabályzásnak köszönhető. Ezek a lehetőségek valóban jelentős mértékben javítják az analízis eredményességét – de mint azt az iménti fejtegetés során már jeleztem – a fent felsorolt fejlesztések csupán a gerjesztőforrásba, atom- vagy ionforrásba bejutott mintarészlet esetében, illetve azokkal kapcsolatos további műveletek során képesek érvényesülni. A gerjesztő-, atom- vagy ionforrásban jelenlevő mintarészlet azonban, általában a vizsgálni kívánt rendszernek csupán egy meghatározott kis részlete. (A spektrometriában alkalmazott különféle gerjesztő-, atom-, illetve ionforrások – bár feladatukat alapvetően eltérő módon valósítják meg – az analitikai mérőrendszerekben mégis azonos funkciót látnak el. Ez alatt azt értem, hogy általános értelemben vett feladatuk az, hogy a meghatározandó komponensekből, az adott módszer alapelvei által megkövetelt formák (értsd: atomok, gerjesztett atomok vagy ionok) forrásaiként szolgáljanak. Ezért a továbbiakban ezeket az egyszerűség kedvéért gyűjtőnéven: forrásoknak nevezem.)

Az analízist azért végezzük, hogy a vizsgálandó minta valamely jellemzőjének tulajdonságát, vagy annak értékét, megfigyelés vagy mérés útján meghatározzuk. Az analízis végeredménye azonban a legtöbb esetben nem adhat teljesen hű képet a vizsgált minta adott tulajdonságáról, hiszen kezdve a mintaelőkészítéstől, egészen a mérés végrehajtása során alkalmazott elhanyagolásokon keresztül, több ponton is információvesztés, de legalábbis információtorzulást vagyunk kénytelenek elszenvedni.

A teljes analitikai folyamat során, az elsődleges mintavétel, a mintaelőkészítés során végrehajtott mintavétel, valamint a mintaelőkészítés okozta információtorzulást szokták a legjelentékenyebbnek tekinteni. Nem szabad megfeledkezni azonban arról, hogy a teljes analitikai folyamatot tekintve, az eredmény megszületéséig a fentiekén kívül még számos ilyen lépéssel szembesülünk (pl.: spektrális zavarások, kalibráció stb.). E lépések közé sorolható a mintabevitel folyamata is. A legtöbb esetben ugyanis az analitikai méréshez előkészített mintarészletnek, számos további átalakuláson kell keresztül mennie, mire annak elemanalitikai szempontból értékes részletei legalább a forrásig eljutnak.

Véleményem szerint, mérőrendszereinket akkor tudjuk igazán eredményesen használni, ha annak minden eleme racionálisan összehangolt egységben működik. Azaz, ha abban nincs egy

olyan, információvesztés szempontjából szűk keresztmetszetet jelentő részegység amely a teljes mérőrendszerben rejlő lehetőségeket túlzott mértékben korlátozza. A szűk keresztmetszet által okozott még elfogadható mértékű korlátozás megállapítása, az adatértelmező önkényes döntésén múlik.

1.1 A mintabevitel jelentősége az elemanalitikában

Érdemes talán azzal kezdeni, hogy egyáltalán milyen módszereket tekintünk *elemanalitikainak*, illetve hogy mit értünk *mintabevitel* alatt? Jelen munka során „elemanalitikai módszer” alatt, e kifejezés legtágabb értelemben vett használatakor is csupán a konvencionális atomspektrometriás és szerves-tömegspektrometriás módszereket értem. E szűkítés alkalmazása talán igazolható azzal a ténnyel, hogy e módszerek a korszerű elemanalitikai technikák közül, kétségkívül a legelterjedtebbnek tekinthetők. Ezeket számba véve, a látható és UV fény tartományába eső emissziós, abszorpciós, vagy fluoreszcens színek elemzésén alapuló módszerek mellett, nem szabad elfeledkezni – az utóbbi évtizedekben rohamos fejlődést mutató – különféle ionforrásokkal rendelkező atom-, vagy más néven szerves tömegspektrometriás módszerekről sem. A szerves tömegspektrometriás módszerek közül is külön kiemelném a plazma ionforrással működő induktív csatolású plazma tömegspektrometria (ICP-MS) technikát. Ennek oka, hogy e módszernél általánosságban használt mintabeviteli technikákról, illetve ezek alkalmazása során felmerülő problémákról a disszertáció elkövetkező részében nagyobb hangsúllyal lesz szó.

Az elemanalitikai módszerek behatárolása után arra teszek kísérletet, hogy megfogalmazzam mit értek mintabevitel alatt? Általánosan alkalmazható definíció helyett, a kört csupán a fentebb meghatározott elemanalitikai módszerek esetében értelmezhető mintabevitelre szűkítem. Ezek alapján, mindazon műveletek összességét nevezem mintabevitelnek, melyek az analitikai célokra előkészített (feltárt, extrahált stb.) mintának a forrásba történő bejuttatását szolgálják. A forrás, mint azt korábban jeleztem bármilyen atom-, gerjesztő- vagy ionforrást magában foglal. A mintabevitel, az esetek legnagyobb részében, különféle eszközök segítségével több lépésben, összetett módon valósul meg. Ez az folyamat azonban – a végrehajtandó műveletek szempontjából – számos részfolyamatra bontható. Ilyenek például: az aeroszol transzport, vagy maga a porlasztás, továbbá a deszolválás, vagy bizonyos technikáknál a deszorpció. Számos további részfolyamatot sorolhatnánk még fel, melyek közül egyesek előfordulnak különböző technikák esetén is (pl.: aeroszol transzport), ugyanakkor vannak természetesen olyanok is, melyekkel csak bizonyos beviteli módszerek esetén találkozunk (pl.:

deszorpció). A definíciók sorát zárva, szükségesnek tartom még meghatározni e disszertáció címében is szereplő „nagyhatékonyságú” jelzőt. Elemanalitikai mintabeviteli technikákra alkalmazva azt értem ezalatt, hogy AZ ANALÍZISRE SZÁNT (ELŐKÉSZÍTETT) MINTARÉSZLETNEK AZ ADOTT FELADAT SZEMPONTJÁBÓL ÉRTÉKES KOMPONENSEI NAGY ARÁNYBAN JUTNAK BE A FORRÁSBA, TOVÁBBÁ OTT NAGY ARÁNYBAN ATOMIZÁLNAK/IONIZÁLNAK. MINDEKÖZBEN A ZAVARÓ HATÁSOK, A LEHETŐ LEGKISEBB MÉRTÉKŰEK MARADNAK. Ezek után nézzük, miért célszerű nagyhatékonyságú mintabeviteli technikákat alkalmazni az elemanalitikában.

„Nincs szükség olyan analitikai módszerekre, amelyek teljesen megfelelőek az önmagukban előforduló elemek meghatározására. A bökkenő ugyanis ott van, hogy az elemek sohasem fordulnak elő önmagukban, hiszen a természet, ugyanúgy mint az ember, helyteleníti a nőtlenséget.” nyilatkozott G. E. F. Lundell, a XX. század első harmadának egyik elismert szervetlen vegyész egy 1933-ban közölt publikációjában [LUNDELL 1933]. Hogyan kapcsolódik mindez a mintabevitelhez és annak jelentőségéhez? Ha belegondolunk, hogy az elemanalitikai feladatok közül melyik lehet az, ahol a mintát bármiféle átalakítás nélkül tudjuk elemezni, hamar rájövünk, hogy Lundell megállapítása alól talán az egyetlen kivétel, amikor valamilyen inert gázkeverék atomos állapotban lévő elemtartalmát (pl.: elemi higanytartalmát) kell meghatározni. Egyéb esetekben mindig valamilyen mintaelőkészítési, de minimálisan valamiféle – természetesen a vizsgálandó komponens átalakításával járó – mintabeviteli műveletre biztosan szükség van. AZ ATOM-SPEKTROMETRIAI MÓDSZEREKNÉL – LEGYEN AZ AKÁR SZÍNKÉPELEMZÉSEN ALAPULÓ TECHNIKA, VAGY TÖMEGSPEKTROMETRIÁS MÓDSZER – A MINTÁBÓL MEGHATÁROZNI KÍVÁNT ELEMÉKET, SZABAD (GÁZFÁZISÚ) ATOMOKKÁ/IONOKKÁ KELL ALAKÍTANI [BROEKAERT 2002].

Elemanalitikai módszereknél a mintaelőkészítés bizonyos esetekben ugyan elmaradhat (pl.: szilárd minták direkt analízise), persze a mintabevitel okozta átalakítás ilyenkor sem kerülhető el (pl.: elektrotermikus párologtatás, vagy lézer abláció). A legtöbb mintatípus esetében azonban, valamiféle mintaelőkészítésre mindig szükség van. Ennek első számú oka, hogy bizonyos feladatokhoz (pl.: élelmiszervizsgálatok) nem léteznek szilárdmintás módszerekhez alkalmazható (homogén, stabil stb.) etalonok, továbbá a legtöbb ilyen esetben maga a minta sem elégíti ki ezeket a követelményeket. A analízisre szánt mintarészletből a mérni kívánt elemeket a legtöbbször vagy (i) kivonják, vagy a mintát (ii) feloldják (savas roncsolás, lúgos ömlesztés), illetőleg (iii) elhamvasztják [BROEKAERT 2002]. E műveletek után számtalan lehetőség kínálkozik arra, hogy az analízisre előkészített mintának, a feladat szempontjából értékes komponenseit a forrásba juttassuk. Ezek természetesen további műveleteket, lépéseket igényelnek, mint például:

- a porlasztás,
- a derivatizáció, vagy
- a közvetlen elpárologtatás.

E műveleteket, a korábban bevezetett szóhasználat alapján, mind a mintabeviteli folyamat részének tekintem. Ugyanakkor azt meg kell jegyezni, hogy bizonyos esetekben azonban nehéz és felesleges is meghúzni a határt a mintaelőkészítés és a mintabevitel egyes műveletei között. Ezért a mintán végrehajtott egyes tisztítási, elválasztási, extrakciós, vagy éppen dúsítási műveletek sokszor inkább a mintaelőkészítéshez sorolhatók, de más esetekben viszont már a mintabevitel részeként említhetők (pl.: „purge & trap” technikák).

Hogy az adott feladat szempontjából mely mintabeviteli metodika lehet a legcélravezetőbb, az természetesen függ a meghatározandó komponenstől és annak koncentrációjától, a minta jellegétől és mennyiségétől, illetve a rendelkezésre álló berendezésektől. Ezeket mind figyelembe véve azt a módszert kell választani, amelyik – Einstein idevágó szavaival élve – „a lehető legegyszerűbb az adott feladat megoldásához, de annál viszont nem egyszerűbb”.

Azokban az esetekben, ha

- a minta csak kis mennyiségben áll rendelkezésre,
- bonyolult mátrixszal rendelkezik,
- kis koncentrációban tartalmazza a meghatározni kívánt komponenseket,

vagy ezek tetszőleges kombinációja esetén, az elemanalitikai módszereknél általánosan használt mintabeviteli eljárások nem minden esetben tekinthetők a legmegfelelőbbnek. Általánosságban használatos, vagy ha úgy tetszik konvencionális mintabeviteli eljárás alatt az alábbi megoldást értem. Az elemanalitikai mérésre előkészített minta az esetek legnagyobb részében folyadék, melyet általában valamilyen drasztikus roncsolásos eljárással állítanak elő. Ezt további műveletek (bepárlás, hígítás stb.) után, leggyakrabban pneumatikus porlasztás útján juttatják a készülékekbe.

Ennek a mintabeviteli technikának az alkalmazása a fentebb felsorolt körülmények fennállása esetén gyakran azt jelenti, hogy a mintabevitel lesz az a lépés amely a teljes mérőrendszer teljesítőképességét korlátozza, illetve bizonyos esetekben a feladatra való alkalmatlanságát okozza. Mindez a legtöbb esetben, a minta (értékes komponenseinek) nem kellő hatékonyságú bejuttatásából ered.

A pneumatikus porlasztáson alapuló, igen elterjedt mintabeviteli módszert ezért találóan, az atom-spektroszkópiai módszerek Achilles-sarkának minősítette Browner és Broon [1984] egy

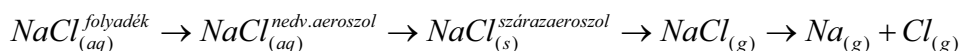
1984-ben, az *Analytical Chemistry* hasábjain megjelent közleményben. Az általánosan alkalmazott pneumatikus porlasztótípusokkal elérhető mintabeviteli hatásfokok ugyanis, csupán néhány százalék körül mozognak, vagyis a minta túlnyomó része a mintabevitelkor kárba vész. A problémakörről a fent említett cikk szerzői a következőképpen írnak: „*A folyadék halmazállapotú mintabevitel legvonzóbb aspektusa az egyszerűségében és megbízhatóságában rejlik. Ez a tulajdonság találkozik azzal a ténnyel, hogy a minta feloldása sokszor elkerülhetetlen mintaelőkészítési lépés, ha valóban homogén mintát akarunk előállítani. Ez szintén hozzájárul ahhoz, hogy a folyadék halmazállapotú mintabevitelt alkalmazzák a legszélesebb körben az atom-spektroszkópia szinte minden ágában. E nagyszerű módszer használatakor azonban a spektroszkópusnak végig kell néznie, hogy a fáradságos munkával előállított mintájának 99%-a elfolyik a szemétkébe (drain-be). A fejlesztés szükségessége e téren tehát elvitathatatlan.*”

Az imént vázolt mintabeviteli metodika (pneumatikus porlasztás), az atom-spektrometriás módszereknél mindezek ellenére a legelterjedtebb módszernek tekinthető és van, hogy kizárólagosnak aposztrofált technikaként jelenik meg e témakör tárgyalása kapcsán [GAINES 2005]. Mindez persze nem jelenti azt, hogy kizárólagos és minden tekintetben tökéletes.

2 Irodalmi áttekintés

2.1 Mintabevitel során lejátszódó folyamatok

Az atomspektrometriás, illetve ugyanúgy az atom-tömegspektrometriás módszerek esetében is, a vizsgálni kívánt mintarészletben található elemeket, minden esetben először aeroszollá kell alakítani ahhoz, hogy azokból ezután – folyadékminták esetén deszolvatációval kezdődő folyamatot követően – elpárolgás és disszociáció után, szabad atomok vagy ionok keletkezessenek. Ennek az összetett folyamatsornak a kezdeti lépései – a minta eredendő halmazállapotától és a beviteli módszertől függően – többféleképpen is lejátszódhatnak. Oldatból történő meghatározáskor, valamilyen porlasztásos mintabevitelt alkalmazó módszer esetén, elsőként a porlasztás hatására nedves aeroszol képződik. A nedves aeroszol cseppjei ilyenkor diszkrét egységeknek tekinthetők, melyek a meghatározni kívánt elemeket továbbra is oldat formájában tartalmazzák. A porlasztás hatására létrejött ún. nedves aeroszol képződését a cseppek deszolvatációja, majd a deszolvatált molekulák elpárolgása követi. Ezután történik meg a gázfázisú (két-három atomos) molekulák disszociációja. A folyamat, a NaCl példáján az alábbiak szerint foglalható össze [BROEKAERT 2002]:



Szilárd minták esetén az aeroszollá alakítás legtöbbször termikus elpárologatással valósítható meg. Az aeroszollá alakításnak létezik továbbá egy a korábbiaktól eltérő módja, az ún. illékony származékképzés. Mindezekon túl az irodalomban található még egyéb – nem rutinszerűen alkalmazott – módszerek is.

Bár a mintabevitel során lejátszódó, fentebb felvázolt elméleti folyamatok a legtöbb esetben azonosak, ezek megvalósítására azonban temérdek – sokszor egymástól igen nagymértékben különböző – technikai megoldás terjedt el.

2.2 Mintabeviteli módszerek csoportosítási lehetőségei

Számtalan lehetőség, eszköz áll rendelkezésre elemanalitikai módszerek esetében a minta bejuttatására, melyeket többféle szempont szerint is csoportosíthatunk. Általában elmondható, hogy mindenfajta csoportosítási elv valamelyest erőltetett és ebből adódóan nem is lehet teljes és

egyetemes. Így a rendszerezés e munkában is önkényes, azaz csupán egyfajta lehetséges szempontrendszer szerint történik. Az irodalmi áttekintés során a mintabeviteli technikák bemutatásakor vezérelvként, a vizsgálandó minta halmazállapota szerinti csoportosítást választottam. Ezek alapján megkülönböztetek:

- szilárd,
- folyadék,
- és gáz

halmazállapotú minták bevitelére alkalmas mintabeviteli technikákat. Az alábbiakban az elemanalitikában elterjedt mintabeviteli módszereket, az imént meghatározott csoportosításban tekintem át.

2.3 Szilárd minták mintabeviteli lehetőségei

A korábban bevezetett meghatározás alapján mintabevitelnek, az analitikai mérésre előkészített mintarészletnek, vagy annak csupán a feladat szempontjából értékes komponenseinek a forrásba való bejuttatását neveztük. A szilárd minták beviteli lehetőségeinek számba vételekor tehát, itt csak azokat a módszereket említem, melyeknél az analitikai mérésre előkészített minta szilárd halmazállapotú. A mintaelőkészítés során folyadékká alakított (roncsolt, extrahált stb.) szilárd minták beviteli lehetőségeit majd külön alfejezetben, a folyadékmintákhoz sorolva részletezem. Mivel szilárd mintás beviteli technika doktori munkámban nem szerepelt, ezért e módszereket itt csupán áttekintő jelleggel tárgyalom és az egyes módszerek technikai kivitelezésére nem térek ki.

Szilárd minták bevitele esetén lejátszódó folyamatokat célszerű két részre osztani. Az első folyamatsor eredményeképpen, a feladat szempontjából értékes elemek, valamilyen energia közlés hatására a mátrixtól elkülönülnek és aeroszollá alakulnak. Ez bekövetkezhet egyrészt magas hőmérsékleten lejátszódó párolgás hatására (ilyenkor például elektromos fűtés, plazma vagy láng az energiaforrás), továbbá lézer, illetve elektron- vagy ionsugárral történő bombázás következtében [BECKER 1998]. A mintabevitel második szakaszában pedig, a mátrixtól elkülönült gázfázisú részecskéknek az atomizációig, illetve ionizációig tartó átalakulása zajlik. A szilárd minták bevitelére alkalmas módszereket, ezek után csoportosítsuk aszerint, hogy ez a két folyamat egymástól időben és térben elkülönül-e. Amennyiben az aeroszollá alakítás valamint az atomizáció/gerjesztés/ionizáció nem különül el egymástól, ún. szimultán [BECKER 1998], vagy egylépcsős [BROEKAERT 2002] módszerekről beszélünk. Ha ezek a folyamatok nem egy

helyen játszódnak le, kétlépcsős (two-stage) [BROEKAERT 2002], vagy tandemforrású [KÁNTOR 2001] módszereknek nevezzük őket.

Az egylépcsős mintabeviteli módszerek közül a kronológiai sorrend alapján, elsőként kell megemlíteni az ív és a szikra gerjesztőforrással rendelkező spektrometriás berendezéseket. Itt a két elektród közé helyezett minta (illetve vezető (fém) minta esetén az egyik elektród lehet maga a minta) az elektródok között kialakuló szikra vagy ív energiájának hatására alakul át a minta aeroszollá, majd végül gerjesztődik, illetve ionizálódik [FODOR 1973]. Ezek a lehető legegyszerűbb mintabevitelt igénylő források, egyaránt alkalmazhatók optikai emissziós- és tömegspektrometriás multielemes elemzés esetén is. (pl.: szikra forrású tömegspektrometria, spark source mass spectrometry, SSMS, vagy emissziós módszer esetén: arc-AES) E technikákat ma már rutinszerűen csupán a fémiparban alkalmazzák, ott viszont a kezdetek óta megmaradt vezető szerepük [BECKER 1998]. Ezeken túl, néhány speciális területtől eltekintve e készülékek feladatait mára zömében átvették a jóval sokoldalúbban használható, plazma forrással rendelkező (optikai emissziós, illetve tömegspektrometriás) műszerek. Egy ilyen speciális alkalmazási területként említhető például, a nagy tisztaságú (félvezető, kerámia stb.) anyagokból történő C, B, N, O, F meghatározás, hiszen a mintaelőkészítési lépések teljes kiiktatásával, e módszerekkel mérhetővé válnak a felsorolt elemek is [GRAZHULENE 2005]. Szilárd minták felületi elemösszetételének analizésére használatos – a fentiekhez hasonlóan – szimultán párologtatással és gerjesztéssel működő technika: a lézer indukált plazma spektrometria. Itt a felületre irányított lézersugár energiájából táplálkozó, és a lézer behatás nyomán kipárolgó részecskék közreműködésével, összetett folyamatok következtében kialakuló plazma, szolgál gerjesztőforrásként. Az elemzés történhet akár emissziós színek alapján (lézer indukált plazma spektrometria, LIPS) vagy tömegspektrometriásan is (lézer ionizációs tömegspektrometria, LIMS). A módszer legnagyobb előnye, hogy egyaránt alkalmas vezető és nem vezető minták, atmoszferikus nyomáson és levegő közegben történő elemzésre [VADILLO 2004]. Az egylépcsős módszerek közül, a porított szilárd minták elemvizeléséhez fejlesztették ki az ún. örvénycsészés (swirl-cup) módszert [HOARE 1967], melynél a forgószelel elvén képeznek a pormintából aeroszolt, majd ezt juttatják be a forrásba. Hasonló módszer, a fluidágyas kamra (fluid bed chamber) segítségével eléállított aeroszol bejuttatásán alapuló módszer is [DE SILVA 1990]. Az imént felsorolt – porított minták bevitelére alkalmas – egylépcsős módszerek esetében, gerjesztőforrásként ICP-t alkalmaztak. Azt azonban meg kell jegyezni, hogy ez utóbbi módszerek csupán az alkalmazott ötlet miatt érdekesek, rutinszerű alkalmazásuk nem terjedt el.

Porított minták közvetlen forrásba helyezésén alapuló mintabevitelre is léteztek kísérletek. Eleinte a források természetesen szénhidrogén lángok voltak [BOUMANS 1987]. Az ilyen ún. „szilárd a lángban” módszerek közül a legrégebbi, Bunsen első spektroszkópiájánál használt módszer volt [KIRCHHOFF 1860]. Az ICP mint forrás megjelenése, a szilárd minták direkt emissziós spektrometriás mérésének területéről gyakorlatilag kiszorította a lángokat. Bár a szilárd minta plazmába helyezése technikailag valamelyest körülményesebb, mint lángok esetében (hiszen levegőmentessé kell tenni a rendszert) az egyértelműen kedvezőbb gerjesztési hatások mindezt ellensúlyozza [ROUTH 1987]. Az egylépcsős, vagy szimultán mintabeviteli technikák ismertetésének befejezésekként meg kell még említeni az elektrotermikus-atomabszorpciós (electrothermal-atomic absorption spectrometry, ET-AAS), módszereket, melyek szintén alkalmasak kismennyiségű, szilárd minták elemtartalmának közvetlen meghatározására. Az ET-AAS módszerek esetében azonban, szilárd minták meghatározásakor célravezetőbb a kétlépcsős, vagy tandemforrású technikák alkalmazása [BROEKAERT 2002].

A kétlépcsős módszerek lényege, hogy az aeroszollá alakítás és az atomizálás/gerjesztés/ionizálás lépések egymástól elkülönítve játszódnak le. Ennek kivitelezése többféleképpen is történhet. Ha az első – az elpárolgásig tartó szakasz – elektromos fűtésből származó hőenergia hatására játszódik le, az ilyen aeroszollá alakítást összefoglaló néven, elektrotermikus párologtatásnak nevezzük (electrothermal vaporization, ETV). A párologtatás legtöbbször grafitból, vagy ellenálló fémből (praktikusan volfrámból) készült kemencében zajlik, ugyanakkor e technikához sorolandók a csónakokat, rudakat, filamentumokat, csészéket, mint mintatartókat alkalmazó módszerek is. Bár az ETV technikát itt a szilárd minták bevitele kapcsán hoztam szóba, a minta halmazállapota ETV esetén, nem szükségszerűen szilárd [STURGEON 1999].

A szilárd minták kétlépcsős rendszerekkel történő bevitelkor, az első szakasznak nevezett aeroszollá alakítási folyamat, az ETV technikától eltérő módon is kivitelezhető. Ilyen további lehetőség például, a fentebb bemutatott LIPS és LIMS technikáknál már tárgyalt, a szilárd mintára fókuszált, pulzáló lézersugár energiáját kihasználó aeroszol-képzési módszer. Ennél a technikánál is megvalósítható, hogy a kialakult aeroszolt, nem „helyben” elemzik, hanem egy különálló gerjesztőforrásba továbbítják. Ekkor a szilárd részecskéket tartalmazó aeroszolt, valamilyen inert gázzal (Ar, He) öblítik, többnyire az ICP forrásba. Ezt a módszert nevezik lézer ablációs mintabeviteli technikának. A LIPS vagy LIMS módszerekkel szemben, az elkülönített ICP forrást használó lézer abláció esetén az ún. ablációs kamra nem lehet levegővel telített. Az ICP megfelelő működéséhez, a kamrában valamilyen inert gáz atmoszférát kell biztosítani [GÜNTHER 2005]. A forrásba jutott mintarészletnek mind az optikai, mind tömegspektrometriás

elemzésére lehetőség van. A módszert legelterjedtebben geológiai minták vizsgálatára használják [RUSSO 2002], de ugyanúgy alkalmazható például szilárd biológiai minták esetén is [STADLBAUER 2005].

Kétlépcsős mintabeviteli módszerek közös jellemzője, hogy a valamilyen technikával kialakított aeroszolt, a mintabevitel második fázisaként egy a párologtató egységtől elkülönülő gerjesztő továbbítja. A két szakasz elkülönítése általánosságban azzal az előnyel párosul, hogy egyrészt lehetőség nyílik a két folyamat különálló, egyedi optimalizálására [EDIGER 1992], ugyanakkor a szeparálás következtében a gerjesztőforrás terhelése is csökken, robosztussága javul [KÁNTOR 2001]. ETV módszerek esetében például, az első szakaszban alkalmazott hőmérsékletprogramozás a minta típusához, mátrixához hangolható. Ez lehetővé teszi, hogy az általában elsőként lebomló és elpárolgó mátrixkomponenseket, öblítőgáz segítségével idő közben eltávolítsuk, így a később (magasabb hőmérsékleten) aeroszollá alakuló értékes komponensektől azokat elválasszuk. ETV esetén, a folyamatok elkülönítésének további előnye, hogy az első szakaszban lehetőség nyílik például különböző mátrixmódosítók használatára, melyek hatására a mérendő komponensek illékonysága növelhető, így a mátrix-szeparáció hatékonyabbá válik, valamint az érzékenység is javul. A kétlépcsős mintabeviteli technikák hátrányaként említhető, hogy a mintabevitel folyamata egy újabb művelettel, lépéssel összetettebbé válik azáltal, hogy a kialakult aeroszolt továbbítani kell. Ugyanakkor az aeroszol transzporttal, az egylépcsős mintabeviteli technikák kivételével, minden egyéb beviteli módszer esetében számolni kell.

A szilárdmintás beviteli módszerekről összefoglalóan elmondhatjuk, hogy:

- minimális mintaelőkészítést igényelnek, ezáltal a mintaelőkészítéssel kapcsolatos problémák kizárhatók (minta beszennyezése, vakolatok problémája, minta hígulása stb.).
- Nagyhatékonyságú beviteli módszerek, azaz a analízisre szánt mintarészlet értékes komponensei gyakorlatilag 100%-ban a forrásba jutnak.
- Alkalmaskak mikromennyiségű minták analízisére.
- A felületi elemzésre alkalmas szilárdmintás módszerekkel, (pl.: LA) lehetőség nyílik pl.: felületi, vagy mélységi elemprofil analízisre.
- Az analízishez felhasznált kis mintarészlet inhomogenitása azonban bizonyos esetekben, még porított minták esetében is gondot okozhat.
- Kalibrációjuk körülményes, mert szilárdmintás etalonokat követelnek.

Bár szilárd minták esetében – a megfelelő műszerezettség rendelkezésre állása esetén – kézenfekvő volna minden esetben valamilyen szilárdmintás beviteli módszert alkalmazni, ugyanakkor a körülményes kalibrációs lehetőségek, továbbá a minta inhomogenitása okozta nehézségek miatt, nagyon sok esetben az eredetileg szilárd mintát, az említett hátrányok kiküszöbölésének érdekében oldatba viszik. Ezt követően az aeroszollá alakítást, folyadék halmazállapotú mintából kiindulva kell végrehajtani.

2.4 Folyadék halmazállapotú minták beviteli lehetőségei

Elemanalitikai vizsgálatok esetén különösen gyakran elemzünk folyadékmintákat. Itt nem csupán az eredendően folyadék halmazállapotú mintákra kell gondolnunk (víz, bor, vér, vizelet stb.), hanem a különböző roncsolásos és extrakciós mintaelőkészítési lépések nyomán előállított folyadékmintára is. Azok a mintaelőkészítési lépések, melynek eredményeképpen folyadékminta jön létre, talán a legelterjedtebbeknek mondhatók. Ezt a rangot a tradíción túl azzal vívhatták ki, hogy (i) a folyadékok homogén közegnek tekinthetők, (ii) kezelésük, tárolásuk egyszerű, (iii) és a legtöbb minta, illetve a kalibráló standardok viszonylag egyszerűen oldatba vihetők és (iv) roncsolásos technikák esetén a mátrix uniformizálható [MCLEAN 1998]. A folyadék halmazállapotú minták bevitelére alkalmas módszereket alapvetően két csoportba lehet sorolni. Egyik csoportba tartoznak az ún. PORLASZTÁSOS TECHNIKÁK, míg ezektől eltérő elven zajlik a folyadékok aeroszollá alakítása TERMIKUS MÓDSZEREK esetében.

E két szorosan idekapcsolódó mintabeviteli módszercsoport mellett, mindenképpen említést érdemel még egy az előbbiektől elkülönülő, önálló csoport. Ez pedig nem más, mint a többnyire illékony komponenseket eredményező, különböző származékképzéseket alkalmazó módszerek összessége. E helyen most csupán említést teszünk erről a számos technikát magában foglaló módszercsoportról, ugyanakkor a legtöbb irodalomhoz hasonlóan, e módszereket később, önálló fejezetben tárgyalom majd. Ennek egyik oka, hogy a mintabeviteli technikáknak e speciális területe amúgy is nehezen lenne beilleszthető e disszertációban alkalmazott csoportosítási kategóriák bármelyikébe is, másrésztől viszont doktori munkámban elfoglalt kitüntetett szerepük is megkívánja, hogy külön fejezetet szenteljek bemutatásukra.

2.4.1 Termikus módszerek

E módszerekhez, a szilárd minták kapcsán már bemutatott ETV módszereknek azon változatai tartoznak, melyek kismennyiségű folyadék halmazállapotú minták mérésére alkalmasak. Az ETV technikára korábban elmondottakhoz képest itt csupán annyi a különbség,

hogy a minta először bepárlódik, majd az oldószer eltávozása után visszamaradt szárazanyag, a szilárd mintákhoz hasonló lépéseken megy keresztül. A módszer legnagyobb előnye a szilárdmintás ETV módszerekhez képest, hogy a minta homogén és a kalibráció is könnyen elvégezhető. Amennyiben a folyadékminta egy szilárd minta roncsolása eredményeképpen keletkezett, akkor további előnyként említhető, hogy ilyenkor a mátrix, a szilárd mintához képest egyszerűbb és többnyire uniformizált. Roncsolt, extrahált minták esetén viszont mindig hátrányaként kell megemlíteni a (i) a minta beszennyezésének lehetőségét, a (ii) minta hígulását, illetve (iii) nyílt rendszereknél a párolgási veszteségeket [BROEKAERT 2002]. Az imént felsorolt előnyök és hátrányok természetesen igazak minden, szilárd minta roncsolása, illetve extrakciója nyomán keletkezett folyadékmintát alkalmazó beviteli módszerre.

2.4.2 Porlasztásos módszerek

Porlasztásos módszerek alatt nem csupán a folyadék aeroszollá alakításához igénybe vett eszközt, a porlasztót kell érteni. E módszerek olyan beviteli rendszereket takarnak, melyeknek valóban elengedhetetlen részét képezik maguk a porlasztók, de emellett egyéb műveletek is fontos szerepet játszanak a betáplált folyadékból keletkező aeroszol forrásba juttatása során. A porlasztásos mintabeviteli rendszerek alapvetően két részre bonthatók:

1. Az egyöntetű folyadék aeroszollá alakítása.
2. A kialakult aeroszol „finomítása” és forrásba juttatása.

A porlasztás hatására létrejövő ún. elsődleges aeroszol (primary aerosol) általában nem közvetlenül kerül a forrásba. (Ez alól kivételt képeznek az ún. közvetlen porlasztásos módszerek, melyekről még szó lesz.) Az elsődleges aeroszolt vívőgáz juttatja a forrásba. A porlasztásos mintabevitelnél e folyamatát nevezzük aeroszol transzportnak, míg a transzport során bekövetkező és az aeroszol jellegét megváltoztató jelenségeket pedig, aeroszol transzport jelenségeknek.

Mivel a porlasztásos mintabevitel, az elemanalitikai mérőrendszereknél a legáltalánosabban elterjedt beviteli technika, ezért e módszerek teljes körű bemutatása túlmutatna a jelen munka kereteit. Ezért e helyen csupán az általánosan elterjedt módszerek lényegét, a fejlesztések eredményeképpen létrejött technikák jellegzetességeit kívánom bemutatni. Az áttekintés mindezek mellett, próbál a mintabevitel hatékonysága szempontjából lényeges elemekre összpontosítani.

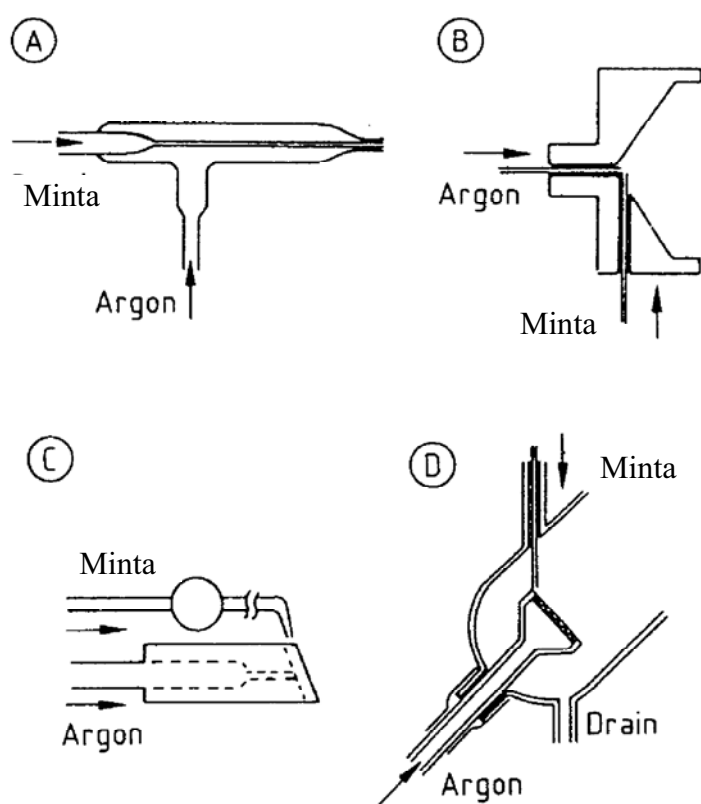
A porlasztásnak, mint a műszaki életben számos helyen alkalmazott műveletnek (pl.: üzemyanyag motorba juttatás, porlasztva szárítás, gyógyszeradagolás, festékszórás stb.) az elemanalitikai mintabeviteli célokra történő alkalmazásának gyökerei, egészen a spektroszkópia születésének időpontjához vezethetők vissza. Elsőként 1868-ban Morton javasolta a pneumatikus porlasztás alkalmazását a folyadék minták bevitelére [MORTON 1868]. Az igazi áttörést azonban, az analitikai célokra ma is alkalmazott, Gouy által 1879-ben leírt koncentrikus porlasztó megjelenése hozta meg [GOUY 1879]. Koncentrikus porlasztóknál a folyadékminta egy nagysebességű gázárammal körülvevő kapillárison halad keresztül. A minta- és a gáz áramlási iránya megegyező. Természetesen a kapillárist körülvevő csőben áramló porlasztógáz lineáris sebessége nagyságrendekkel nagyobb a folyadék sebességénél. Bár az első koncentrikus pneumatikus porlasztók megjelenése óta a részletek ugyan valamelyest finomodtak e technikát illetően, a kezdetként megjelölt dátum mégiscsak arra kell emlékeztessen, hogy bizony régi technológiával van dolgunk. Azt, hogy gyakorlatilag megjelenése óta elsődleges módszerként alkalmazzák folyadék minták elemanalitikai vizsgálatokor annak köszönheti, hogy jól bevált, egyszerű, olcsó és széles körben használható technikáról van szó.

A pneumatikus porlasztás megvalósítására alkalmas másik megoldás, a valamivel később elterjedt szögporlasztó (cross-flow nebulizer). E technikának az analitikai célokra történő újrafelfedezéséhez, talán az autókban használatos, 1893-ban a párizsi világkiállításon Bánki Donát és Csonka János által bemutatott és szabadalmaztatott karburátor elterjedése is hozzájárulhatott. A klasszikus szögporlasztóknál, a minta szállítására szolgáló kapilláris és a cső, melyben a porlasztógáz áramlik, egymáshoz képest derékszögben helyezkednek el. A csővégződés gyakorlatilag a kapillárisok metszéspontjában található. Így a folyadék és a minta – a két kapilláris végénél – derékszögben találkozik. Mind a koncentrikus, mind a klasszikus szögporlasztók esetében a porlasztás az ún. Venturi-hatás következtében önfelszívó módon megy végbe, bár a porlasztás a gyakorlatban kényszeráramoltatással, szabályozott módon is megvalósítható

A kétféle alaptípusnak számos altípusa terjedt el. Ezek közül érdemes kiemelni az ún. Babington, vagy V-árkú porlasztót. Ez a porlasztótípus is szögporlasztónak tekinthető, hiszen az áramló minta és a porlasztógáz derékszögben találkozik. E porlasztó jellegzetessége azonban, hogy a minta egy 'V' keresztmetszetű árokban folyik lefelé, melynek során a kereszt irányból (az árok alján található furaton keresztül) érkező gáz porlasztja a mintát. A minta továbbításában itt tehát nem játszik szerepet a Venturi-hatás, a folyadék áramoltatásához önálló eszköz szükséges (pl.: perisztaltikus pumpa). A Babington porlasztó nagy előnye, hogy a koncentrikus

porlasztókkal ellentétben nem tömődik el, mely szempont különösen nagy só vagy egyéb szilárd részecske tartalmú minták esetében (pl.: extraktumok) kerül előtérbe.

Érdekességként említem még meg a szintén pneumatikus porlasztókhöz sorolható, ma már azonban gyakorlatilag nem használatos ún. fritt porlasztókat. Ezeknél a minta egy porózus anyagból készült lemezre (fritt) folyik, miközben a fritten keresztül áramoltatott gáz porlasztja a mintát. E porlasztó széles körű elterjedését valószínűleg az hiúsította meg, hogy e porlasztó egyrészt gyakran eltömődik, de ami talán még ennél is rosszabb, a frittről nehezen eltávolítható minták, jelentős memória effektust okozhatnak. Az imént bemutatott porlasztótípusok felépítését szemlélteti az **1. ábra**.



1. ábra Különböző pneumatikus porlasztótípusok. (A) koncentrikus porlasztó, (B) szögporlasztó, (C) Babington porlasztó, (D) Fritt porlasztó [GUSTAVSSON 1987]

A porlasztás tulajdonképpen mindegyik pneumatikus porlasztótípusnál azon a jelenségen alapszik mely szerint a folyadék felszínrel kölcsönhatásba kerülő áramló gáz felhasítja, feltöri az addig egységes folyadékfelületet és onnan folyadék részleteket (cseppeket) ragad ki, mely által a folyadékból aeroszol keletkezik. Az áramló gáz sebességének (pontosabban: mivel a folyadék is áramlik ezért, a gáznak a folyadékhoz viszonyított sebessége a mérvadó) függvényében csoportosítható az aeroszol képződés mechanizmusa. A további részletezéstől eltekintve, az

elemanalitikai gyakorlatban általánosan használatos porlasztógáz sebességek mellett (> 10 m/s) ún. filmszerű felhasadási mintázat jellemző [GUSTAVSSON 1987]. Ennek során a gáz által kiszakított cseppek ellaposodnak, majd zsákszerűen felfújódnak. A zsákok „kidurranásakor” szálak, filamentumok keletkeznek, melyek további cseppekké hasadnak. Az ily módon kialakult, gázban szuszpendált folyadékcseppeket tartalmazó köd tekinthető az elsődleges aeroszolnak.

A hagyományos koncentrikus- és szögporlasztókkal létrehozható elsődleges aeroszokok, az elemanalitikai mintabevitel szempontjából nem tekinthető ideálisnak. Ennek okai némi leegyszerűsítéssel az alábbiak szerint foglalhatók össze [BROWNER 1984, SCHALDACH 2002]:

- A kialakult elsődleges aeroszol átlagos cseppmérete túlságosan nagy.
- Az aeroszolt turbulenciák jellemzik

A pneumatikus porlasztás során a kialakuló elsődleges aeroszol ugyanis különböző átmérőjű cseppek keveréke, azaz egy polidiszperz rendszernek tekinthető. A kialakuló cseppek átmérője egyrészt függ a porlasztott oldat

- felületi feszültségétől,
- sűrűségétől,
- dinamikus viszkozitásától,

valamint az oldat- és a porlasztógáz áramlási sebességének arányától, továbbá a porlasztó geometriájától. Az átlagos cseppátmérő fenti változóktól való függésének empirikus közelítését, elsőként Nukiyama és Tanasawa írta le [GRAS 1999]. E tulajdonságok – bár a mintabevitel hatékonyságával nincsenek közvetlen kapcsolatban – a technika robusztusságának szemszögéből szintén nem tekinthetők pozitív jellemzőknek. A fenti tényezők okozta egyedi ingadozásokra most nem kitérve, általánosságban elmondható, hogy pneumatikus porlasztáskor, átlagosan néhány nm-től, 200 μm -ig terjedő átmérővel rendelkező cseppek keletkeznek [MORA 2003]. Az ilyen elsődleges aeroszolt jellemző nagyon széles cseppméret-spektrumnak, csupán egy része hasznosítható analitikai jelképzésre. Azt a legnagyobb cseppátmérőt, amely cseppben található értékes komponensek kevesebb mint 1%-ban járulnak hozzá a kialakuló nettó analitikai jelhez, maximális hasznos cseppátmérőnek (d_{max}) is nevezik. Az acetilén-levegő keverék lángot alkalmazó láng-AAS esetén, ez az érték 3-5 μm között található [BROWNER 1984], míg argonplazma forrás esetében, a spektrometriás célokra alkalmas legnagyobb cseppátmérő, szintén 10 μm alatt van [MONTASER 1987]. A keletkező cseppek átmérőeloszlását is figyelembe véve ez azt jelenti, hogy az elsődleges aeroszol tömegének körülbelül 40%-a alkalmas analitikai

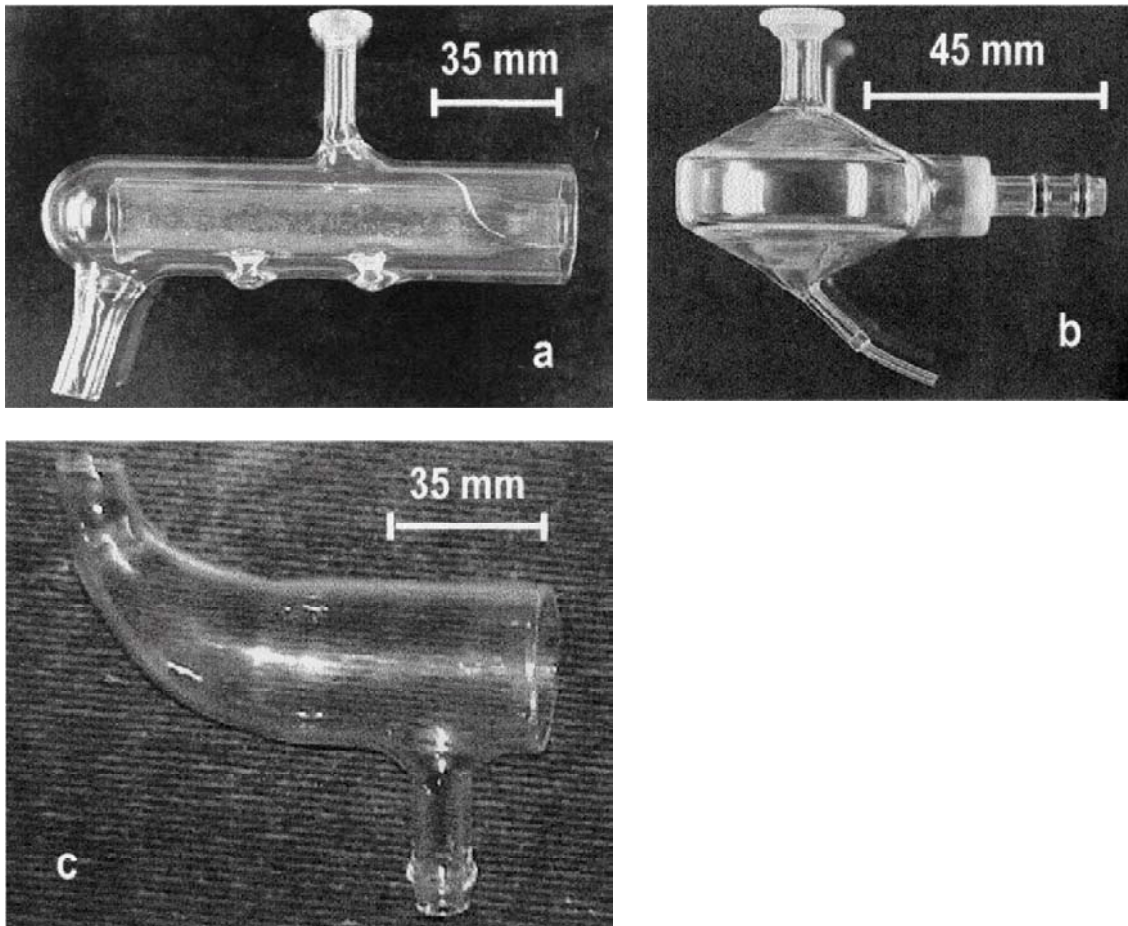
jelképzésre [GROOM 2005]. Ezek alapján elmondható, hogy az elsődleges aeroszolokban található cseppek minél kisebb mérete, pozitívan hat a mintabevitel hatékonyságára. A forrásba kerülő aeroszol átlagos cseppméretének csökkentése alapvetően kétféleképpen oldható meg:

- kisebb cseppátmérőjű elsődleges aeroszol kialakításával, vagy
- az elsődleges aeroszol „szűrésével” [SCHALDACH 2002].

E lehetőségek áttekintését, kezdjük az utóbbival.

A hagyományos pneumatikus porlasztás hatására kialakuló aeroszol átlagos cseppátmérőjének csökkentése érdekében, az elsődleges aeroszolt, legtöbbször egy „szűrőként” viselkedő ködkamrán keresztül vezetik a forrásba [MORA 2003, MAESTRE 1999]. Az elsődleges aeroszol, a ködkamrán történő áthaladás közben különböző átalakulásokon megy keresztül, melynek következtében jellege megváltozik. A ködkamrát elhagyó aeroszolt, ún. harmadlagos aeroszolnak (tertiary aerosol), míg az elsődlegesből harmadlagos aeroszollá történő átalakulás során lejátszódó folyamatok összességét pedig, aeroszol transzport jelenségeknek nevezik. Az átalakulás következtében többek között csökken: az aeroszol (i) mennyisége, (ii) turbulens jellege, valamint az (iii) átlagos cseppátmérője [GUSTAVSSON 1987]. Az aeroszokok jellemzése során, átlagos cseppátmérő alatt legtöbbször az ún. Sauter, más néven térfogat/felület átlagot értik. A $D_{3,2}$ rövidítéssel jelölt Sauter-átlagátmérővel annak a cseppnek az átmérőjét jelöljük, melynek térfogat/felület aránya megegyezik az adott aeroszolban tapasztalható összes csepp térfogatának és felületének hányadosával [WANG 2000].

A legelterjedtebben használt ködkamrák között tartják számon a (i) két utas vagy más néven Scott-típusú kamrát, a (ii) ciklon-kamrát, illetve az (iii) egy utas, vagy direkt ködkamrát [MORA 2003]. A kamrák mindegyikére jellemző, hogy a keresztülhaladó aeroszoból, a fallal történő ütközés következtében a nagyobb cseppek leválnak, így a kamrát elhagyó harmadlagos aeroszol átlagos cseppátmérője csökken. A Scott-típus esetében, a benne áramló aeroszol 180° -os irányváltásra van kényszerítve, melynek következtében a nagytehetetlenségű cseppek igen hatékony leválasztása érhető el. A ciklon-kamrában a leválasztást, a tangenciálisan érkező aeroszolnak a rendkívül bonyolult, de jellemzően spirális mozgása miatt bekövetkező falütközések okozzák [SCHALDACH 2002]. E két kamrát összevetve elmondható, hogy a Scott-típus kisebb átlagos cseppátmérőjű aeroszolt, míg a ciklon-kamra – a rosszabb szűrési képesség miatt – nagyobb aeroszol átbocsátást eredményez. A ritkábban alkalmazott direkt kamrákat, az előbbieknél még kisebb leválasztó képesség, viszont hatékony transzport jellemzi [MORA 2003]. Az ismertett típusokat szemlélteti a **2. ábra**.



2. ábra Különböző ködkamrák.: (a) két-utas (Scott-típusú), (b) ciklon-kamra, (c) direkt, vagy egy-utas ködkamra. [MORA 2003]

Az általánosságban használt ködkamrák azonban, amellet hogy nem engedik át a $10\ \mu\text{m}$ -nél nagyobb cseppeket, sajnos a $10\ \mu\text{m}$ alatti cseppekből is egy jelentős hányadot leválasztanak. Összességében, a porlasztó által előállított elsődleges aeroszol tömegének minimum 90%-a nem jut ki a ködkamrából [GROOM 2005]. Ez az érték bizonyos esetekben akár 99% is lehet [BROWNER 1984]. A folyadékminták bevitelének ez a kétségkívül legelterjedtebb metodikája tehát, minden előnye ellenére (egyszerűség, sokoldalúság) sem nevezhető hatékonynak.

Könnyen belátható, hogy az szokásosnál ($D_{3,2} \approx 10\text{-}15\ \mu\text{m}$ [OLESIK 1995]) kisebb átlagos cseppátmérőjű elsődleges aeroszol előállításával, javítható az aeroszol transzport hatékonysága. A hagyományosan használt pneumatikus porlasztók esetében, az ún. kritikus méreteket lecsökkentve a folyadék-gáz kölcsönhatás javul és ennek eredményeképpen, kisebb átlagos cseppátmérővel rendelkező elsődleges aeroszol keletkezik [TODOLI 2005]. E logika alapján fejlesztették ki a kis térfogatú ködkamrával működő különféle pneumatikus mikroporlasztókat, amelyek tulajdonképpen a hagyományos pneumatikus porlasztórendszereknek – a kritikus keresztmetszetek tekintetében – kicsinyített megfelelői. Erre példaként említhető a

nagyhatékonyságú pneumatikus porlasztó (high efficiency nebulizer, HEN), mely esetében az aeroszol transzport hatékonysága (a forrásba jutott és a porlasztóba táplált folyadék tömegének hányadosa) elérheti akár az 50-60%-ot is [LIU 1996]. A lecsökkentett méretek következtében a mikroporlasztók mintaigénye jelentősen csökkenthető, ugyanakkor a porlasztógáz nyomása ugyanezen okok miatt növekszik. A minta térfogatáramának csökkentésével, a megváltozott aeroszol transzport jelenségek következtében a hatékonyság tovább növelhető. Pneumatikus mikroporlasztó és két-utas ködkamra kombináció esetén, a minta percenkénti mennyiségének 100 µl-ről 10 µl-re történő csökkentésével, az aeroszol transzport akár 10%-ról 60%-ra is javulhat. A mikroporlasztók további előnyként említhető, hogy kis mintafogyasztásuk miatt alkalmasak például µ-HPLC rendszerek spektrometriás kapcsolásának kialakításához is. Ugyanakkor ezen elrendezések hátrányaként említhető a könnyű eltömődés veszélye mellett, a viszonylag hosszú mosási időigény [TODOLI 2005].

Továbbra is a pneumatikus porlasztóknál maradva, a mintabevitel hatékonysága úgy is javítható, hogy a keletkezett elsődleges aeroszolt közvetlenül a forrásba juttatják, így mintegy 100%-ra növelve az aeroszol transzport hatékonyságát. Az ilyen elven alapuló folyadék mintabeviteli technikákat nevezik közvetlen porlasztásos módszereknek (direct injection nebulizer, DIN). A mai közvetlen porlasztásos módszerek elődeinek tekinthetők, a hasonló elven működő FAAS rendszerek esetében alkalmazott mintabeviteli rendszerek. E módszerek legnagyobb előnye, kétségtelenül az aeroszol transzport folyamatokhoz kapcsolódó hátrányos jelenségek (pl.: memória effektus) kiiktatásának lehetőségében rejlik. Ugyanakkor hátrányként kell megemlíteni, hogy még az ún. nagyhatékonyságú közvetlen porlasztásos technika (high efficiency direct injection nebulizer, DIHEN) esetében is, az elsődleges aeroszol bizonyos körülmények között tartalmazhat, 10-20 µm-nél nagyobb átmérőjű cseppeket is [MORA 2003]. E porlasztók gyakori eltömődésének problémáját megoldani látszott, az ún. nagyfuratú DIHEN porlasztók (large bore-DIHEN) megjelenése, bár ezek precizitása valamelyest elmarad a hagyományos kishatékonyságú pneumatikus rendszerekétől [O'BRIEN 2003].

2.4.2.1 A pneumatikustól eltérő porlasztási eljárások

Kellően kis cseppekből álló aeroszol előállításával tehát javítható a mintabevitel hatékonysága. Az egyöntetű folyadék halmazállapotú mintából elemanalitikai célokra megfelelő elsődleges aeroszol azonban, nem csupán pneumatikus porlasztással állítható elő. A kontinuus folyadékfelszín felszakításához szükséges energia származhat más forrásból is, mely alapján a pneumatikus porlasztás mellett az elsődleges aeroszol képzés megvalósítható még például:

- elektropray porlasztással,
- termospray porlasztással,
- ultrahangos porlasztással,
- hidraulikus porlasztással.

A fenti módszerek közül, az **elektropray porlasztás** nem tekinthető kimondottan elemanalitikai célokra alkalmazott módszernek, bár ilyen jellegű alkalmazására is van példa [AGNES 1992, MAHONEY 1997]. Mindezek ellenére e módszer talán nem is nevezhető egyszerűen „porlasztási technikának”. Ennek az inkább integrált mintabeviteli és ionizációs technikának a fenti felsorolásban történő megemlítését indokolhatja talán, az elemanalitika egy speciális (és egyre inkább nem elemanalitikai) szegmensében, az elemspeciációs vizsgálatok területén való egyre gyakoribb alkalmazása.

Szintén nem kimondottan az elemanalitikai módszerek jutnak elsőként eszünkbe a **termospray porlasztás** kapcsán. E módszert ugyanis eredetileg folyadékkromatográfiai és szerves tömegspektrometriás rendszerek összekapcsolására alkalmas mintabeviteli technikának fejlesztették ki, melyet csak ezután kezdtek az atomspektrometria területén is alkalmazni. Ilyen elrendezés esetén a termospray porlasztót, valamilyen pneumatikus porlasztó helyett építik be a ködkamrába. A porlasztani kívánt folyadékot egy vékony kapillárison keresztül vezetik, melyet (fém kapilláris esetén) közvetlenül, illetve (pl.: kvarc kapilláris esetén) közvetve fűtenek. Az aeroszol a kapilláris végénél keletkezik, ahonnan azt a forrásba szállítják [DAVIES 2003]. Az aeroszol képzés mechanizmusa a következő. A kapillárisban áramló folyadék egy része, a közölt hő hatására elpárolog és az így keletkezett gőz, mint porlasztógáz viselkedik. Ezek alapján a termospray porlasztás, akár a pneumatikus porlasztás egy speciális módon kivitelezett fajtájának is felfogható, hiszen itt is a folyadékfelszínnel kölcsönhatásba kerülő gáz hozza létre az aeroszolt [CONVER 1997]. A termospray porlasztás, hagyományos értelemben vett pneumatikus porlasztással szembeni előnyei között említhető, (i) hogy a kialakuló harmadlagos aeroszolban nagyobb mennyiségben vannak jelen, analitikai szempontból hasznosítható méretű cseppek, illetve (ii) az a tulajdonság, hogy a porlasztáshoz nincs szükség külső gázáramra, így az aeroszol forrásba juttatásához használt vivőgáz mennyisége a porlasztástól függetlenül optimálható.

Ultrahangos porlasztás esetén, az egyöntetű folyadék cseppekre szakítását, az eddig ismertetett módszerektől eltérően a nagyfrekvenciás (800 Hz - 10 MHz) ultrahanghullámok okozzák. A különböző típusú ultrahangos porlasztók ismertetésétől eltekintve, a technikával kapcsolatban az általánosságban elmondható, hogy a kialakuló harmadlagos aeroszol cseppméret

eloszlása közelebb áll a monodiszperz rendszerekhez és az átlagos cseppátmérő is kisebb, mint pneumatikus porlasztás esetében [BROEKAERT 2002]. A jellemző cseppátmérő függ a porlasztandó folyadék felületi feszültségétől, sűrűségétől, illetve az alkalmazott ultrahangos adó által gerjesztett hullámok frekvenciájától is. Általánosságban elmondható azonban, hogy szokásos körülmények között a kialakuló elsődleges aeroszol átlagos átmérője 5 μm körüli. Mindez olyan eloszlású, hogy átlagosnak mondható a hozzávetőleg 30%-os aeroszol transzport hatások, mely jelentős javulásnak tekinthető a pneumatikus porlasztásnál átlagosan elérhetőhöz képest [BROEKAERT 2002]. Ilyen nagy hatások esetén, viszont már gondot okoz a forrásba jutó nagymennyiségű nedves aeroszol, melynek forrásban lejátszódó deszolvatációja nem tud tökéletesen végbe menni. Az ilyen nagyhatékonyságú porlasztórendszerek esetében ezért ún. deszolvatációs egységeket kell alkalmazni, mely kérdéskörre a későbbiekben még visszatérek. Az ultrahangos porlasztás, az elérhető nagy hatékonyság mellett rendelkezik még – a termospray porlasztásnál már említett – azon sajátossággal is, hogy a porlasztáshoz nincs szükség porlasztógázra. Ezáltal az aeroszol továbbításához alkalmazott gáz áramlási sebességének független beállításával optimálható az aeroszol (és a benne található elemek) forrásban tartózkodási ideje is. E porlasztási technika hátrányaként kell azonban megemlíteni a pneumatikus módszerhez viszonyított nagy memória effektusát, illetve a viszonylag korlátozott oldott szilárdanyag túrését [BROEKAERT 2002] és nem utolsósorban a szükséges berendezés árát.

Mint ahogyan a pneumatikus porlasztóknak is léteznek – az elérhető nagyobb hatékonyság érdekében kifejlesztett – „mikro” változatai, ugyanúgy találunk erre példát ultrahangos porlasztó esetében is. Az optimális körülmények között mindössze 5-10 $\mu\text{l}/\text{perc}$ mintaigényű ún. mikro ultrahangos porlasztási rendszerrel (micro ultrasonic nebulizer, $\mu\text{-USN}$), nagyon finom (Sauter-átlagátmérő $\approx 2 \mu\text{m}$) aeroszol állítható elő. Az így elérhető aeroszol transzport hatásfoka, megközelítőleg 100%. Az alkalmazott kis térfogatáram esetén ez a mennyiség, deszolvatáció nélkül, még plazma forrásba is közvetlenül bejuttatható [TARR 1993].

A pneumatikustól eltérő aeroszol porlasztási módszerek áttekintésekor mindenképpen meg kell említeni még egy technikát: a hidraulikus porlasztást. Tekintettel arra, hogy e módszer alkalmazása részét képezte doktori munkámnak, ezért e technika bemutatásával önálló alfejezetben foglalkozom.

2.4.3 Hidraulikus porlasztás

A folyadék halmazállapotú minta aeroszollá történő átalakítása – mint azt az elektropray és ultrahangos porlasztások példáinál is említettem – nemcsak nagysebességgel áramló gáz és folyadék kölcsönhatása nyomán kivitelezhető. Az olyan aeroszol képzési eljárásokat, melyeknél a köd kialakításához szükséges többletenergiát magából az áramló folyadékból nyerjük, hidraulikus porlasztásnak nevezzük [MORA 2003]. A hidraulikus porlasztás kivitelezése többféle elrendezésben is megvalósítható. E témakört illetően azonban, az irodalmi források olykor ellentmondásosak.

Az egyik lehetséges elrendezés szerint a porlasztandó folyadékot viszonylag kis nyomással (50-80 psi = 3,5-5,5 bar), egy 20-100 µm átmérőjű furaton vezetjük át. Amennyiben egy ilyen átmérőjű furaton néhány ml mennyiségű folyadékot „préselünk” keresztül percenként, akkor a folyadék – a kontinuitás törvényének engedelmessé válva – a furaton keresztül nagysebességű folyadéksugar formájában távozik. Az akadálymentesen szabadjára engedett, kiáramló folyadéksugar, egy bizonyos út megtétele után, a fő haladási irányára merőlegesen oszcillálni kezd. Egy bizonyos (ún. karakterisztikus) úthossz után, az oszcilláció miatt fellépő instabilitás az addig egyöntetű folyadéksugar széteséséhez vezet. Ekkor a folyadéksugar cseppekre hullik szét, mely cseppek átmérői a folyadéksugar átmérőjének nagyságrendjébe esnek. Ha a folyadéksugar útjába egy szilárd ütközési felületet helyezünk annál a távolságnál ahol az instabilitás már hangsúlyossá válik, akkor a folyadéksugar kinetikus energiáját felhasználva a folyadéksugar felszakadása hatékonyan javítható. Más szavakkal, a folyadéksugar oszcillációja által előidézett instabilitás rendezettségét csökkentő hatása az ütközés segítségével felerősíthető [DOHERTY 1984]. A hidraulikus porlasztásnak az ily módon megvalósított és magyarázott megvalósítását nevezik folyadéksugar-ütközéses porlasztásnak (jet-impact nebulization, JIN) [BROEKAERT 2002, DOHERTY 1984].

A fenti elrendezéstől alapvetően csak az alkalmazott folyadék nyomásban, illetve a jellemzően kisebb átmérőjű furat használatában eltérő módszert nevezi kifejlesztője – pontosabban e technikát a spektroszkópia területén elterjesztő – Harald Berndt és azóta a szakirodalom is, hidraulikus nagynyomású porlasztásnak (hydraulic high pressure nebulization, HHPN). Az eltérő elrendezés eltérő megnevezését, e porlasztási technika alapelveinek, a fentiekől eltérő magyarázata is indokolja. Ezek alapján, ha a folyadéknyomást a már ismertetett ütközéses módszernél alkalmazotthoz képest minimum egy, de még inkább két nagyságrenddel megnöveljük, (jellemzően 150 – 200, de minimálisan 30 bar az alkalmazott folyadéknyomás) továbbá a furat átmérőjét 40 µm alá visszük, akkor a porlasztás kifejezetten amiatt következik be, hogy a (porlasztó)furaton átréselődő folyadék, a furaton túljutva hirtelen nyomáscsökkenést

szerved [BERNDT 1988, BERNDT 1996]. Ilyen elrendezés esetén, a porlasztófurat után kialakuló elsődleges aeroszol (a porlasztófurat speciális geometriájától függően) egy kisnyomású és mindössze néhány tíz milliméter átmérőjű aeroszol-sugárként jelenik meg. Amennyiben a furattól megközelítőleg 20 mm távolságra egy gömbfelületű, szilárd ütközőt, ún. ütközőgyöngyöt (impact bead) helyezünk el, az annak csapódó aeroszol-sugárból kiterjedt köd képződik.

Úgy érzem, e helyen nem feladatom azt megítélni, hogy vajon a hidraulikus porlasztásnak a fent leírt két különböző elrendezésben megvalósított típusa valóban alapvetően eltérő elven működik-e, vagy csupán az azonos elv által vezérelt folyamatok különböző peremfeltételek melletti eltérő kifejeződésével van dolgunk. Az irodalomban található eltérő magyarázatok okainak taglalása helyett, az alábbiakban néhány pontban összefoglalom a különböző szerzők által e témakörhöz kapcsolódóan tett összecsengő megállapításait, melyek segíthetik az Olvasót véleményének kialakításában:

- A furaton átréselődő folyadéksugár egy bizonyos úthossz után önmagától cseppekre szakad szét.
- A furatot elhagyó nyalábnak a szilárd felülettel történő ütköztetése csökkenti, a nyalábnak az ütközést megelőző egyöntetűségét.
- A furat geometriája (nagy mértékben) hatással van a kialakuló elsődleges aeroszol tulajdonságaira.

A fenti megállapítások közül az elsőhöz kiegészítésként annyit mindenképpen szükséges megjegyezni, hogy a karakterisztikus úthossz megtétele után, a folyadéknyaláb spontán széteséséből származó cseppek (a túlságosan nagy átlagos cseppátmérők miatt) analitikai célra nem alkalmazhatók [BÉNI 2006]. A megfelelő aeroszol kialakulásához tehát az ütköztetés mindenképpen szükséges. További kiegészítésként megemlíthető, hogy az ütközés hatására bekövetkező porlasztás elvét valló M. P. Doherty és G. M. Hieftje szerzőpáros, egy közleményükben kitérnek a folyadéknyaláb-sebesség, porlasztásra gyakorolt hatásának vizsgálatára is. Itt a következő megállapítást olvashatjuk: (i) az ütközési felületnek a furattól mért ún. kritikus távolsága (amelynél az addig egyöntetű folyadéksugár elkezd felhasadni) függ a folyadéksugár sebességétől, továbbá, (ii) a furat átmérőjének csökkenésével a kritikus távolság rövidül [DOHERTY 1984]. A porlasztandó folyadék áramoltatására alkalmazott nyomás növelése (értsd a HHPN-hez közeledő peremfeltételek kialakítása), a furatot elhagyó folyadéksugár sebességének növekedését eredményezi, azaz a kritikus távolság csökken. A furat átmérőjének csökkentésével, ez a távolság tovább csökkenthető. Mindemellett az általam

alkalmazott elrendezés és beállítások esetén, a porlasztófurat és az ütközőgömb között kis távolság (kb 20-30 mm) a spontán szétesés jelensége még nem volt tapasztalható.

Végül, a porlasztás elvi magyarázatától függetlenül, az irodalomban egybehangzó eredményként olvasható az alábbi – a mintabeviteli technika analitikai hasznossága szempontjából lényeges – két jellemző:

- A hidraulikus porlasztásnál, az ütköztetés után létrejövő aeroszol átlagos cseppátmérője kisebb, mint hasonló áramlási sebességgel betáplált, hasonló folyadékból, hagyományos pneumatikus porlasztással előállított elsődleges aeroszol átlagos cseppmérete.
- A hidraulikus porlasztással általában nagyobb hatásfokkal hozható létre analitikai szempontból megfelelő tulajdonságokkal rendelkező harmadlagos aeroszol, mint hasonló folyadékból, de pneumatikus porlasztással.

Az első állítás számokban kifejezve azt jelenti, hogy optimális körülmények között, víz HHPN porlasztása esetén, a kialakuló aeroszol átlagos ($D_{3,2}$) cseppátmérője 2-4 μm közötti [MORA 1997], míg ugyanez hagyományos pneumatikus porlasztó és valamilyen ködkamra esetében 10-15 μm [OLESIK 1995]. Ebből adódóan tehát, hidraulikus porlasztásnál nincs szükség az ütközővel (vagy ködkonverterrel) bekövetkező kölcsönhatás után kialakuló ún. másodlagos aeroszol további – cseppméret szerinti – szűrésére. Ezért hidraulikus porlasztás esetén, az ún. direkt ködkamrák alkalmazása terjedt el [MORA 2003].

A fenti második megállapítás – mely az első magyarázatából már logikusan következik – számszerűsítve azt jelenti, hogy JIN esetében, optimális körülmények között, vizes oldatra hozzávetőleg 50%-os aeroszol kihozatalt lehet elérni [DOHERTY 1984], míg HHPN esetében ugyanez az érték szintén hasonló tartományba esik: 55-65% között van [BERNDT 1988]. Az aeroszol kihozatal (azaz a porlasztóba betáplált és a ködkamrából kilépő anyag mennyiségének hányadosa) természetesen nagyban függ a (i) porlasztó geometriájától, elrendezésétől, az (ii) az alkalmazott nyomástól és az (iii) oldat jellemzőitől is [DOHERTY 1984, BERNDT 1988, BERNDT 1996].

Érdekességként jegyzem meg, hogy mivel hidraulikus porlasztás esetén a kialakuló másodlagos aeroszolt nem szükséges további szűrésnek alávetni, ennek közel teljes mennyisége elhagyja a direkt ködkamrát. A maximálisan 50%-körüli kihozatalértékek tehát abból adódnak, hogy a porlasztóba táplált folyadékmennyiségnek csupán 20-50% alakul köddé, a maradék lefolyik ködkonverteren. Míg pneumatikus porlasztásos mintabeviteli rendszereknél ettől

eltérően, a hasonlóképpen értelmezett – bár számszerűleg jóval kisebb – kihozatalértékek, a gyakorlatilag 100%-ban kialakuló elsődleges aeroszolnak, a ködkamrával végrehajtott szűrése során elszennvedett veszteségei miatt alakulnak ki.

A HHPN technika többféle elemanalitikai mérőrendszerben is alkalmazható. Az irodalomban találunk példát e módszer atom abszorpciós [POSTA 1992, RATKA 2004], atom fluoreszcens [STEFÁNKA 2001], továbbá ICP-OES [LUO 1994, GÁSPÁR 1998, KOVÁCS 2000] készülékekkel történő alkalmazására. A HHPN porlasztás kapcsán meg kell még említeni végül e technika azon jellemzőjét is, hogy HPLC elválasztással kapcsolt elemanalitikai mérőrendszerekben is kiváló nagyhatékonyságú mintabeviteli rendszerként alkalmazható.

2.4.4 Deszolvatáció

A porlasztásos mintabeviteli lehetőségek tárgyalásakor befejezésül szót kell még ejteni e rendszerek egy részében alkalmazott ún. deszolvatáló egységekről. Mint arról korábban, az ultrahangos porlasztók kapcsán már szó volt, a forrás nedves aeroszol terhelhetősége véges. Ezért nagy aeroszol kihozatalú porlasztók alkalmazása esetén (pl.: ultrahangos, hidraulikus), a ködkamrát elhagyó nagymennyiségű nedves aeroszolt nem lehet közvetlenül a forrásba juttatni. A probléma megoldható egy deszolvatáló egység mintabeviteli rendszerbe történő beiktatásával. Ennek feladata, hogy a ködkamrát elhagyó nagymennyiségű nedves aeroszolt bepárolja, így a forrásba már nagymértékben deszolvatált aeroszol jut. Ennek azért van jelentősége – különösen nagy aeroszol kihozatalú produkáló porlasztók esetében – mert mindazok a részecskék, amelyek a forrásban tartózkodási idő alatt nem deszolvatálódnak, nemcsak maguk nem hasznosulnak analitikai szempontból, de károsan hatnak a környezetükben lejátszódó atomizációra, gerjesztésre és az ionizációra is [OLESIK 1995]. Láng források esetében a nagymértékű oldószerterhelés a forrást túlzott mértékben hűtheti, azaz energiát vonhat el, ezáltal az atomizációra, gerjesztésre fordítható energia csökken [BROEKAERT 2002]. Ugyanakkor, még az általánosságban használatos 1000-1500 W teljesítményen üzemeltetett plazmák esetében is előfordulhatnak az analitikai zónában nem deszolvatált cseppek annak ellenére, hogy a plazma energiájából csupán általában maximálisan 20W teljesítmény fordítódik a nedves aeroszol bepárlására [OLESIK 1995]. Plazma forrás – mint speciális közeg – esetén mindezen hátrányos tulajdonságokon túl, figyelembe kell venni azt is, hogy már hozzávetőleg 120 µl/perc porlasztott (vizes fázisú) oldószerterhelés is, egy átlagos 1,3 kW teljesítményű plazma összeomlását okozhatja [GROOM 2005]. A deszolvatáció tehát, nagy aeroszol kihozatalú porlasztási rendszerek esetében elengedhetetlen.

A művelet többféleképpen is kivitelezhető. A legegyszerűbb megoldást a termosztált (hűtött) ködkamrák alkalmazása jelenti. Ezek használatakor, az oldószer kondenzációjával csökkenthető a forrásba juttatott nedves aeroszol mennyisége. Ennél hatékonyabbak az ún. kétlépcsős rendszerek, melyeknél az első lépésben az aeroszol felfűtésére kerül sor. Ekkor az oldószer elpárologtatása a cél, majd az ezt követő második, hűtési (kondenzációs) lépésben az oldószer eltávolítása zajlik. A fűtés történhet konvekciós, infravörös abszorpciós módon, vagy akár mikrohullámmal is [DOUGLASS 2004]. A hűtést általában hőcserélővel, vagy Peltier-elemmel oldják meg [MORA 2003]. Ugyanakkor, az oldószer eltávolíthatása megoldható még a fentiekől eltérő módon is, például membrán-extrakcióval [FITZGERALD 1998].

E fejezet végén meg kell még említeni, hogy a folyadékfázisú mintabevitelt alkalmazó analitikai rendszerek teljesítményjavításának, a mérőműszer, illetve a mintabevitel hatékonyságának fejlesztésén túl vannak még egyéb eszközei is. Ezek közül érdemes talán kiemelni például a mintaelőkészítés során végrehajtott dúsítási, szeparációs stb. lépéseket. Mivel ez a terület nem tartozik e disszertáció tárgyköréhez, külön nem térek ki bemutatásukra. Ugyanakkor azt meg kell jegyezni, hogy egyes dúsítási lépések, sokszor on-line módon a mérőrendszerbe építve, a mintabeviteli rendszerrel szoros egységben működnek [BENKHEDDA 2002, CAMEL 2003].

2.5 Gázfázisú mintabevitel lehetőségei

Az eddigiekben vázolt mintabeviteli lehetőségek zömének alapvető célja az volt, hogy az eredendően nem gázfázisú mintát a mintabevitel során valamilyen módon aeroszollá alakítsák és azt így juttassák a spektrometriás forrásba, ahol végül a meghatározandó elemekből szabad atomok/ionok keletkeznek. Az aeroszol képzést ezek esetében termikus úton, vagy folyadék mintáknál porlasztásos módszerekkel lehetett elérni. Az eddigiekben bemutatott eljárások mellett ugyanakkor igen széles körben alkalmazott módszernek tekinthető, a korábban már megemlített, összefoglaló néven kémiai gázfejlesztésnek (chemical vapor generation), vagy illékony származékképzésnek (volatile derivative generation) nevezhető módszercsoport is.

Ezek lényege, hogy a folyadék halmazállapotú, vagy a valamilyen feltárás, vagy extrakció következtében folyadékká alakított mintában található meghatározandó komponensekből oly módon képeznek gázfázisú alkotókat, hogy azokat kémiai reakciók segítségével valamilyen illékony származékká alakítják, melyek így a folyadék fázisból kihajthatóvá válnak. E módszerek alkalmazása számos előnnyel jár a konvencionálisnak tekinthető mintabeviteli módszerekhez

képeket, melyek közül általánosságban az alábbiakat érdemes kiemelni [STURGEON 2002, NAKAHARA 2005]:

- Hatékony mátrixszeparációt tesznek lehetővé.
- Hatékony származékképzési reakció esetén, nagy aeroszol kihozattal eredményeznek.
- Lehetőséget kínálnak módosulat-analitikai vizsgálatokra.

A fenti előnyök mellett meg kell említeni azonban, e módszerek néhány specifikus hátrányát is, úgymint:

- Összetett kémiai folyamatokkal bővül a mintabevitel folyamata.
- Behatárolt az elemek köre, amelyekre léteznek megfelelő derivatizációs technikák.
- Multielemes módszerek hiánya [NAKAHARA 2005].

A mintában található, az elemanalitikai feladat szempontjából értékes komponensnek tekintett alkotókat, e módszerek esetén elsőként oldatba kell vinni, hiszen a derivatizációs reakciók a legtöbb esetben folyadékfázisban játszódnak le. A származékképzés ezek után többféle módon, különböző reagensekkel történhet. Ezekről kíván összefoglaló módon áttekintést adni az **1. táblázat**.

1. táblázat Derivatizációs eljárások, gázfázisú elemanalitikai mintabevitel megvalósításához [NAKAHARA 2005].

1. Hidridfejlesztés (As, Bi, Ge, Pb, Sb, Se, Sn és Te meghatározására)

(továbbá: Ag, Au, Co, Cd, Cu, Cr, Fe, In, Ir, Mn, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, Ru, Ti, Ti és Zn)

- a. savas, tetrahidroborátos eljárás
- b. elektrokémiai eljárás

2. Elemi állapotú atomok előállítása redukcióval (Hg, Cd esetén)

3. Alkilezés, vagy arilezés (Cd, Hg, Pb, Se és Sn)

- a. szervesfázisú (Grinard)
- b. vizesfázisú, tetra(alkil/aryl)hidroborátos
- c. fotokémiai alkilezés

4. (Illékony) kelátképzés (számos elem esetén)

5. Karbonilképzés (pl.: Ni esetén)

6. Illékony oxid- és halidképzés (OsO₄, As, Ge, Hg kloridok, Ge, Mo, Re, U, V és W fluoridok)

7. H₂S képzés szulfáton redukcióval

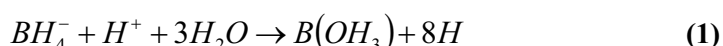
A felsorolt lehetőségek alkalmazási gyakorisága persze közel sem azonos. Az elemanalitikai feladatok során, az egyik legszélesebb körben alkalmazott származékképzési eljárás a hidridképzés. Mivel doktori munkámban e módszeren kívül, az illékony származékképzési eljárások közül alkalmaztam még a kelátképzést, így e két technikákt az alábbiakban részletesebben is ismertetem.

2.5.1 Hidridfejlesztés

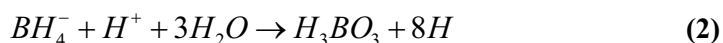
Az elemanalitikában a hidridfejlesztést tekintik a legrégebb óta alkalmazott gázfejlesztési módszernek, melynek gyökerei egészen az 1830-as években kifejlesztőjéről, James Marshról elnevezet Marsh-próbáig vezethetők vissza. A hidridképzéssel történő illékony származékképzés többféle módon is megvalósítható, többek között:

- nátrium-tetrahidroborát reagenssel, savas közegben,
- termokémiai módon [BLAIS 1990]
- elektrokémiai módon [BINGS 2003]

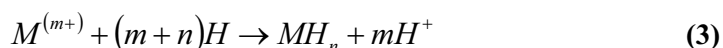
A fenti hidridképzési módszerek közül azonban, az 1970-es években kidolgozott tetrahidroborátos eljárás az, amelyet szélesebb körben alkalmaznak. Ennek során a vizes oldatban lévő meghatározandó elemeket, savas közegben nátrium-tetrahidroboráttal (NaBH_4) reagáltatják. Korábban úgy vélték, az így végzett hidridképzési reakció során, a tetrahidroborát (továbbiakban: THB) hidrolízise során keletkező naszcensz hidrogén redukálja az elemeket hidriddé az alábbiak szerint [ROBBINS 1979, STURGEON 2002]:



vagy,



majd,



ahol m az oldott elem oxidációs száma és n a keletkező hidrid koordinációs száma. A feltételezett reakciósorban végül, a protonkatalizált THB hidrolízis során megmaradó felesleges naszcensz hidrogén, H_2 molekulákká egyesül.

Mára izotóp-nyomjelzéses technikákkal igazolták, hogy a THB hidrolízise több lépcsőben lejátszódó, összetett folyamat, melynek során – a korábbi elgondolással ellentétesen – nem

atomos, hanem molekuláris hidrogén keletkezik. Továbbá, az oldatban levő ionos komponenst nem a képződő hidrogén redukálja, hanem a THB hidrolízise során keletkező különböző hidrobór módosulatoktól, a hidrogén közvetlenül (pontosabban szubsztrát és a reagens által közösen alkotott pentabór intermedieren keresztül) kerül a meghatározandó elem atomjához [D'ULIVO 2005].

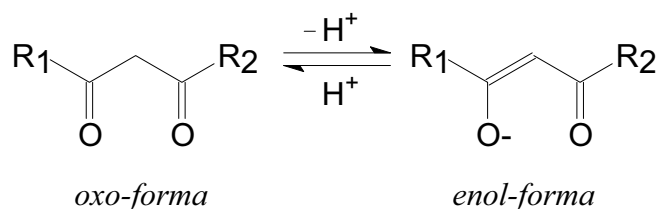
Az illékony származékképzést alkalmazó mintabevitelek általános előnyeiről és hátrányairól már volt szó. Tetrahidroborátos hidridképzés esetében, a módszert érintő sajátos előnyként kell megemlíteni, hogy az igen széles körben és régóta történő alkalmazása okán, az illékony származékképzési módszerek közül talán ez az a technika, melynek elméleti háttere a leginkább ismert. Ezeket felhasználva, így jól kézben tartható módszerként használható. Specifikus hátrányként említhető viszont, hogy a (i) reakció speciesz és oxidációs állapot függő (ii) reakció során képződő hidrogén a forrásnak többlet terhelést jelent, (iii) az alkalmazott reagens szennyeződést okozhat, (iv) instabil és (v) drága [STURGEON 2002].

A hidridfejlesztésen alapuló mintabeviteli módszereket széles körben alkalmazzák, az ún. hidridképző elemek, illetve azok közül is leginkább az As, Bi, Ge, Sb, Se, Sn meghatározására. E technikának – nagyhatékonyságú mintabevitel megvalósításának szempontjából – a legnagyobb előnye kétség kívül abban rejlik, hogy az illékony származékképzéssel előállított hidrideket, gyakorlatilag 100%-ban a forrásba lehet juttatni. Ezáltal spektrometriás mérőrendszerünkben olyan nagyhatékonyságú mintabeviteli rendszert alkalmazhatunk, mely lehetővé teszi ezen elemek igen érzékeny kimutatását és mennyiségi meghatározását. Hidridfejlesztés alkalmazásával a mintabevitel hatékonysága nem csupán azért javul, hogy a számunkra értékes komponensek (pontosabban azok hidridjei) nagy hatékonysággal alakulnak gázfázisúvá, majd jutnak a forrásba, hanem ezen túl e technika alkalmazásával, a mérendő komponensek mátrixtól történő hatékony elválasztása is megvalósul. Mindezen előnyös tulajdonságok magyarázhatják, hogy a fent említett elemek meghatározására, igen gyakran alkalmaznak hidridképzésen alapuló atomfluoreszcens [STEFÁNKA 2001, IPOLYI 2001, DERNOVICS 2002, STIBILJ 2003, CHEN 2003, CAVA-MONTESINOS 2003], vagy atomabszorpciós spektrometriás módszereket [TSALEV 2000, TAYLOR 2002, COELHO 2002, MATUSIEWICZ 2003]. E módszerek hátrányaként említhető azonban, hogy egyik sem szimultán multielemes technika. Amennyiben ugyanabból a mintából több hidridképző (vagy más kifejezéssel: „hidrid aktív”) elem meghatározására is szükség van, célszerűbb a feladatra valamilyen multielemes detektálásra alkalmas mérőrendszert választani. Ebből a megfontolásból adódóan, egyre szélesebb körben alkalmaznak akár ICP-AES [ROJAS 2003, SMICHOWSKI 2003], akár ICP-MS

[CENTINEO 2000, ANDERSON 2003] detektálási rendszereket, hidridfejlesztéssel összekapcsolva.

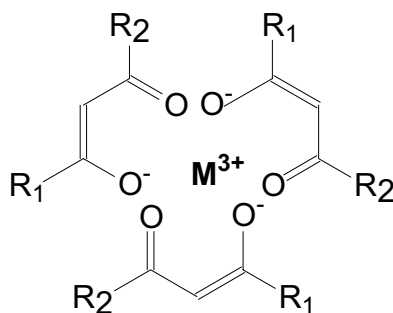
2.5.2 Kelátképzés

A kelátképzést, mint az illékony származékképzés egyik lehetséges módját, elsőként Lederer alkalmazta igazán sikeresen elemanalitikai célokra, és 1955-ben publikált cikkével az elemanalitikának egy új ágát indította el [LEDERER 1955]. Korábban is próbálkoztak különféle technikákkal a fémek illékonyá tételére vonatkozóan (pl.: különböző szerves derivatizálószer alkalmazásával), azonban a számos kipróbált vegyület közül egy kelátképző vegyületcsoport, az ún. β -diketonátok „futottak be” jelentősebbnek mondható „karriert”. E vegyületcsoport általános felépítését mutatja a **3. ábra**.



3. ábra a β -diketonátok általános szerkezeti képlete [UDEN 1977]

E vegyületek, ketocsoportjaik révén képesek kelátokat képezni, a kettő-, három- vagy négyes oxidációs állapotú fémekkel is [MOSHIER 1965]. Erre mutat egy példát a **4. ábra**.



4. ábra Egy hármas oxidációs állapotú fém és β -diketonátok alkotta trisz[β -diketonát] komplex modellje.

Az ily módon kialakított vegyületekben jelenlévő β -diketonátok tulajdonképpen „leárnycolják” az oldott állapotban lévő fémiont, ezáltal csökkentik annak szolvatációját, így az oldatban maradási képességét [SIEVERS 1978]. A β -diketonát komplexek illékonyága tovább növelhető, ha a kelátképző egyes hidrogénatomjait, fluoratomokkal helyettesítik. Az elemanalitikai származékképzési célokra általánosan alkalmazott kelátképző ligandumokat és azok elnevezéseit foglalja össze a **2. táblázat**.

2. táblázat A szélesebb körben kelátképzésre alkalmazott β -diketonát vegyületek elnevezései. Az R₁ és R₂ csoportok a **3. ábrán** látható általános szerkezeti képleten feltüntetett csoportokat jelentik.

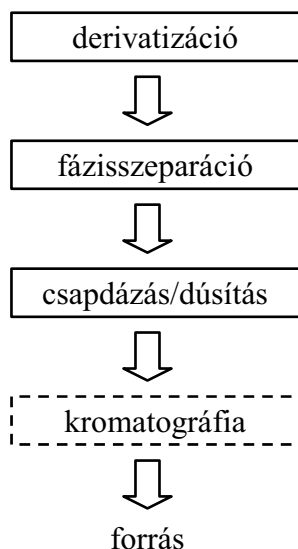
R1 csop.	R2 csop.	Elnevezés
-CH ₃	-CH ₃	2,4-pentándion (acetyl-acetonát)
-C-(CH ₃) ₃	-C-(CH ₃) ₃	2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptándion
-CF ₃	-CH ₃	1,1,1-trifluoro-2,4-pentándion (trifluoro-acetyl-acetonát)
-CF ₃	-CF ₃	1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentándion (hexafluoro-acetyl-acetonát)

A kelátképző vegyület fluortartalmának növelésével arányosan javul a komplex molekula illékonyága [SIEVERS 1978], ugyanakkor sajnos a sokszorosan fluorozott ligandumokat (pl.: hexafluoro-acetyl-acetonát) tartalmazó komplexek kvantitatív analitikai vizsgálatokra való alkalmazhatósága korlátozott, a ligandum és a komplex hidrát formáinak, vizes oldatban történő megjelenése miatt [RODRIGUEZ-VÁZQUEZ 1974, UDEN 1977].

Az illékony származékképzési módszerek összefoglalásaképpen elmondható, hogy a bemutatott derivatizációs technikákkal, csak abban az esetben lehet nagyhatékonyságú mintabevitelt megvalósítani, ha a származékképzési reakció (i) nagy hatásfokkal játszódik le és (ii) a képződő származék a meghatározás körülményei között stabil. Mindezek teljesülése mellett sem szabad azonban megfeledkezni e módszerek azon jellegzetességeiről, miszerint az egyes reakciók hatásfokai nagyban függenek az (i) alkalmazott reakciókörülményektől, továbbá – ami ennél sokkal lényegesebb – a (ii) derivatizálandó komponens módosulatától (pl.: oxidációs számától).

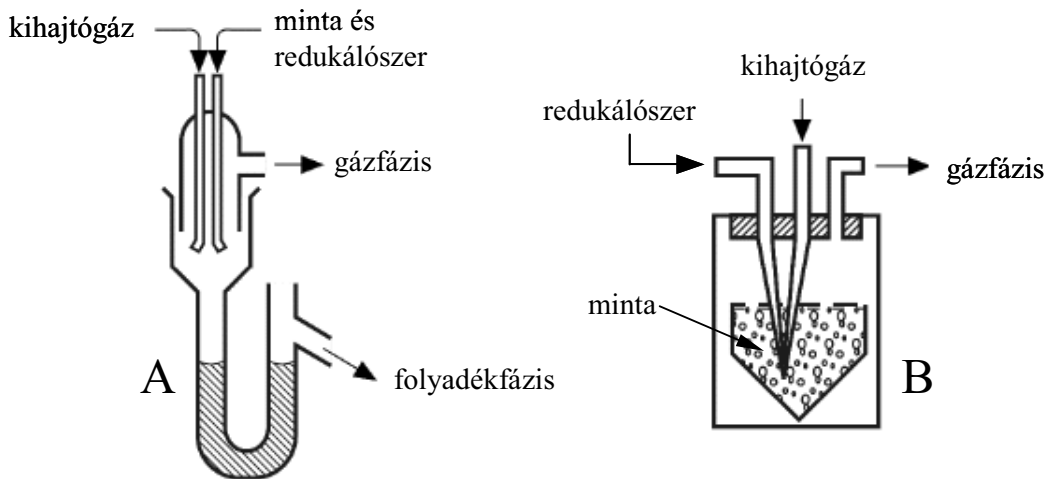
2.5.3 A mintabevitel derivatizációt követő műveletei

Mint minden eddig ismertetett mintabeviteli módszer esetén, gázfázisú beviteli technikáknál is a mérendő komponensek (vagy azokból képzett származékok) gázfázisba vitelét követően, azokat a forrásba kell juttatni. Ennek érdekében végrehajtott műveletek általánosított folyamatábráját mutatja az **5. ábra**.



5. ábra Illékony származékképzésre épülő elemanalitikai mintabevitel általános műveletsora.

Bár a legtöbb esetben, a derivatizáció után létrejövő komponensek az analízis (nyomás, hőmérséklet) körülményei között gázfázisúak, mégis általában valamilyen technikával ezeket ki kell hajtani az oldatból, azaz (gáz-folyadék) fázisszeparációt hajtunk végre. Ez a művelet többféleképpen is kivitelezhető. Az egyik – hidridképzés esetében legtöbbször alkalmazott – eljárás során, a derivatizációs reakció eredményeképpen keletkező kétfázisú (habos) közegből, egy kihajtó segédgázzal kifűjják az illékony származékokat, majd ezt a gázt vezetik tovább a forrásba (**6. ábra, A**). Egy másik lehetséges eljárás, melynek során a folyadékból egy inert gázzal végrehajtott, átbuborékolatással hajtják ki az keletkezett illékony származékokat (**6. ábra, B**). További megoldásként említhető még az illékony származéknak az ultrahangos vagy egyszerű keveréses kihajtása. Végül meg kell jegyezni, hogy a gáz-folyadék szeparáció megvalósítható folytonos és szakaszos módon is.



6. ábra. Folytonos (A) és szakaszos módon alkalmazható (B) gáz-folyadék szeparátorok [STURGEON 2002]

A fenti eszközök segítségével a folyadék és gáz fázis ugyan viszonylag jól elválasztható egymástól, a forrás felé irányított – többnyire vízgőzzel telített – aeroszol deszolvatációjára azonban, a forrásba történő bevezetés előtt, bizonyos esetekben szükséges lehet. Ez a korábban bemutatott módokon valósítható meg (pl.: fűtés, vagy membránszeparáció).

A fázisszeparációt követően – az alkalmazott mérőrendszer, továbbá az elvárt kimutatási képesség függvényében – gyakran alkalmaznak valamilyen ún. csapdázási technikát. Ennek a műveleti lépésnek többszörös funkciója is van [STURGEON 2002]:

- Tovább szeparálja az illékony származékot is tartalmazó aeroszolt.
- Dúsítja és/vagy fókuszálja a meghatározandó alkotókat.

A csapdázás lényege, hogy a az illékony származékot is tartalmazó aeroszorból a meghatározandó származékot – lehetőleg valamennyire szelektív módon – rögzítik, vagy „feltartóztatják”, így az a hordozó gáztól és az abban lévő egyéb komponensektől elválasztható. A csapdázás megvalósítható többek között [STURGEON 2002]:

- kifagyasztással,
- szorpciós eljárásokkal.

A kifagyasztást alkalmazó, kriogenikus csapdázás névvel is illetett módszer esetében az áramló aeroszolt többnyire folyékony nitrogénnel hűtött csapdán vezetik keresztül, ahol képződött származékok kondenzálnak, ezáltal fókuszálódnak. A meghatározott ideg tartó

csapdázást követően, szakaszos visszamelegítést alkalmazva további – forrponktkülönbségeken alapuló – elválasztás érhető el [STURGEON 2002].

Az elemanalitikai módszereknél használatos szorpciós csapdázási és dúsítási eljárások többféleképpen is megvalósíthatók. A legtöbb esetben a gázkromatográfiás állófázisként széles körben használt és bevált szorbensek-anyagokat alkalmazzák, az illékonyá alakított komponensek dúsítására. Majd a forrásba igyekvő aeroszol-áramba elhelyezett csapdákról, hődeszorpcióval szabadítják fel az ily módon megkötött, fókuszált komponenseket [STURGEON 2002]. Ezen technikák – elemanalitikai megközelítésben – tehát olyan összetett mintabeviteli rendszereknek tekinthetők, melyek tulajdonképpen gázkromatográfiás elveket, tapasztalatokat, vagy akár mintaelőkészítési eljárásokat és olykor eszközöket alkalmaznak a derivatizációval illékonyá tett elemek spektrometriai mérőrendszerbe történő bevitele során [VANHAECKE 1999, BOUYSSIERE 2002]. Azonban e rendszerek másrésztől felfoghatók akár olyan gázkromatográfiás módszerekként is, melyek elemszelektív detektorokat alkalmaznak és a meghatározandó – eredendően nem „gázkromatografálható” – komponenseket, származékképzéssel alkalmassá tették e feladatra. A gázkromatográfiának ez az ún. szervesetlen gázkromatográfiaként definiált ága – mely a tradíciók folytán korábban inkább „hagyományos” GC detektorokkal kívánta az elemanalitikai feladatokat megvalósítani – e területen soha nem vált igazán elterjedté, ugyanakkor elvitathatatlan szerepe volt a különböző származékképzési metodikák kifejlesztésében [MOSHIER 1965, STEPHEN 1972, RODRIGUEZ-VÁZQUEZ 1974, UDEN 1977, SIEVERS 1978].

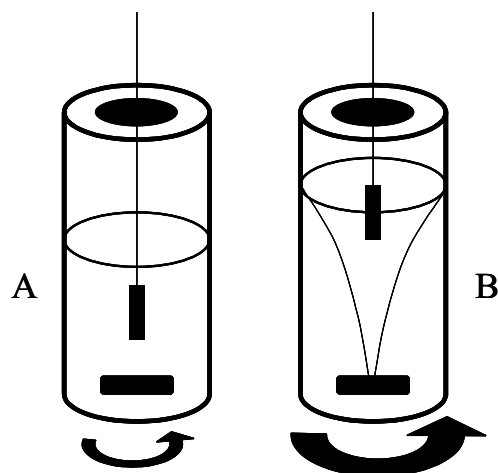
Az illékony származékképzésen alapuló elemanalitikai mintabevitel során a csapdázás, dúsítás lépései olykor tehát sokszor inkább kromatográfiás lépésnek tekinthetők, melyek bizonyos esetekben azon túl, hogy a mintabeviteli rendszer speciális elemeként definiálhatók – a hagyományos értelemben vett – szeparációs szerepet is betöltenek. Talán az iménti fejtegetés magyarázatot ad az **5. ábrán**, szaggatott vonallal keretezett kromatográfiás lépés feltűntetésére.

E témakör kapcsán a csapdázásnak, dúsításnak meg kell említeni még egy további megoldási lehetőséget: a szilárd fázisú extrakciós technika ilyen célú alkalmazását. Bár a legtöbb esetben e technika a mintaelőkészítés részeként definiálható [POOLE 2003], ugyanakkor egy speciális változata – a szilárd fázisú mikroextrakció – az illékony származékképzésen alapuló elemanalitikai mintabeviteli módszerek estén mint integrált dúsítási, elválasztástechnikai és egyben mintabejuttatási metodika is alkalmazható. Mivel doktori munkám során végzett mintabeviteli módszerfejlesztések során e technika is szerephez jutott, ezért az alábbiakban részletesebben is bemutatom jellegzetességeit és összefoglalom elméleti hátterét.

2.5.4 Szilárd fázisú mikroextrakció

Immáron több mint tizenöt éve bővíti az analitikusok „fegyvertárát” egy gyors, oldószermentes extrakciós technika, a szilárdfázisú mikroextrakció (solid phase microextraction, SPME). Az SPME – elnevezése mindezt híven tükrözi – két alapvető tekintetben különbözik hagyományosan a szerves analitikai feladatoknál alkalmazott, folyadékextrakciós módszerektől. Egyrészt az extraháló fázis nem a hétköznapi értelemben vett folyadék (pl. hexán, toluol), hanem vagy valamilyen szilárd adszorbens, vagy a kapilláris gázkromatográfias kolonnák gyártásánál is használatos ún. polimer folyadék. Ez utóbbi termodinamikai értelemben valóban folyadék, azonban gyakorlati megjelenési formáját tekintve – a kapilláris GC-oszlopokkal analóg módon – ez is szilárd jellegű bevonatréteget alkot. Szemléletesen, az SPME-eszközt szokták egy igen rövid, „kifordított” kapilláris GC-oszlophoz is hasonlítani. A másik alapvető különbség az extraháló fázis térfogata. A filmszerűen felhordott (szilárd vagy folyadék) anyag térfogata általában nem éri el az 1 μ l-t, tehát az extrakció valóban mikroméretekből zajlik.

Az extrakció kivitelezésére kifejlesztett SPME eszköz – melynek létezik manuális- és automata mintabevitelhez is alkalmazható változata – két lényegi elemből áll. Az egyik egy néhány centiméter hosszúságú vékony kvarcrudd, melynek felületére kb. 1 cm hosszúságban felhordva található maga a szorbensréteg. Az eszköz másik fő alkotóeleme egy fecskendőszerű megoldáshoz hasonló ún. SPME tartó, mely egyrészt az eszköz befogására szolgál, másrészt ennek segítségével egy védőhüvelyként szolgáló vékony csőből kitolható, illetve oda behúzható a szorbenst hordozó kvarcszál. Az extrakcióhoz vizsgálandó mintát (ez lehet folyadék, vagy szilárd) szeptummal lezárt üvegedénybe helyezük. Az extrakciót végezzük a minta gőzteréből, vagy a közvetlenül a folyadékfázisból is (immerziós technika). Ennek megvalósítási lehetőségeit szemlélteti a **7. ábra**.



7. ábra Az immerziós (A) és gőztér (B) SPME megvalósítása. Gőztér extrakciónál, az intenzívebb kevertetés miatt kialakuló örvény belseje, ugyanúgy a gőztérhez tartozik.

2.5.4.1 Az SPME elméleti háttere

A szilárd fázisú mikroextrakció a többfázisú rendszerekben kialakuló egyensúlyokon alapul. Az egyszerűség kedvéért, itt csupán a háromfázisú (1. gőztér, 2. az SPME szál, 3. homogén mintaoldat) rendszereket említem. Az extrakció során, az egyes komponensek – köztük a meghatározandó komponensek is – e három fázis között vándorolnak mindaddig, míg az egyensúly be nem áll. A meghatározandó komponens anyagmérélege az extrakció során tehát, az alábbi egyenletek szerint írható fel [PAWLISZYN 1997]:

$$n_m^0 = n_{sz}^\infty + n_g^\infty + n_m^\infty \quad (4)$$

melyből,

$$c_m^0 V_m = c_{sz}^\infty V_{sz} + c_g^\infty V_g + c_m^\infty V_m \quad (5)$$

ahol,

sz, g és m alsó indexek: a szorbens anyagot, a gőzteret, illetve a mintaoldatot jelentik,

∞ és 0 felső indexek: az egyensúly beálltának időpontjára, illetve a kezdeti időpontra vonatkoznak,

n : a meghatározandó komponens anyagmennyisége

c : a meghatározandó komponens koncentrációja

V : a minta (m), a gőztér (g), vagy a szorbens anyag (sz) térfogata.

A meghatározandó komponensnek, a szorbens és a gőztér közötti ($K_{sz,g}$), valamint a gőztér és a mintaoldat közötti ($K_{g,m}$) megoszlási állandóit, az alábbiak szerint definiálhatjuk:

$$K_{sz,g} = c_{sz}^\infty / c_g^\infty \quad K_{g,m} = c_g^\infty / c_m^\infty \quad (6, 7)$$

A **6-7. egyenleteket** felhasználva, az **5. egyenlet** az alábbiak szerint alakítható át (részletes levezetés a **2. mellékletben**):

$$n_{sz}^{\infty} = \frac{K_{sz,g} K_{g,m} V_{sz} c_0 V_m}{K_{sz,g} K_{g,m} V_{sz} + K_{g,m} V_g + V_m} \quad (8)$$

Ha figyelembe vesszük, hogy:

$$K_{sz,g} K_{g,m} = c_{sz}^{\infty} / c_m^{\infty} = K_{sz,m} \quad (9)$$

akkor a **8. egyenlet** az alábbiak szerint egyszerűsödik:

$$n = \frac{K_{sz,m} V_{sz} c_0 V_m}{K_{sz,m} V_{sz} + K_{g,m} V_g + V_m} \quad (10)$$

A **10. egyenlet** alapján megállapítható, hogy az egyensúly beálltakor a meghatározandó komponens extrahált anyagmennyisége, (azonos gőztér-, oldat- és szorbentérfogatok esetén) független a mintavételezés helyétől (gőztér, vagy oldat).

A szerves oldószeres, folyadék-folyadék és az SPME extrakció közötti – a mintabevitel hatékonysága szempontjából – lényeges különbség, az alkalmazott térfogatarányokra vezethető vissza. Ezen állítás megvilágításához a **10. egyenletet** írjuk fel úgy, hogy annak baloldalán nem az extrahált komponens anyagmennyisége, hanem annak a szorbensrétegben lévő koncentrációja szerepel.

$$c_{sz} = \frac{K_{sz,m} c_m^0 V_m}{K_{sz,m} V_{sz} + K_{g,m} V_g + V_m} \quad (11)$$

A **11. egyenlet** alapján további megállapítások tehetők:

A extraháló fázis (esetünkben: V_{sz}) és a minta térfogatarányának (azaz: V_{sz}/V_m arány) csökkenésével, az extraháló fázisban található koncentráció növekszik. Vagyis az SPME esetében alkalmazott mikro-térfogatú extraháló fázisban nagyobb lesz a mérendő komponens koncentrációja, mintha ugyanezt az extrakciót nagyobb térfogatú folyadékkal végeznénk. Az extraháló fázisban található anyagmennyiség persze nagyobb extraháló fázis térfogat esetén, értelemszerűen nagyobb (lásd: **10. egyenlet**). Ugyanakkor a mérőrendszerbe (GC) juttatott mennyiségek mindkét esetben hozzávetőleg azonosak ($\approx 1\mu\text{l}$), vagyis a bejuttatott abszolút mennyiség, a nagyobb koncentráció miatt, SPME esetén lesz több.

Az extraháló fázis és a minta térfogatarányának drasztikus csökkenésekor ($V_{sz}/V_m \xrightarrow{\text{lim}} 0$), vagyis mikroextrakció esetén, továbbá ha figyelembe vesszük, hogy a legtöbb meghatározandó komponens esetében a gőztér és a mintaoldat közötti megoszlási hányados ($K_{g,m}$) általában kicsi, akkor helyénvaló az alábbi egyszerűsítés:

$$K_{sz,m}V_{sz} + K_{g,m}V_g + V_m \approx V_m \quad (12)$$

és így a **11. egyenlet** tovább egyszerűsíthető:

$$c_{sz} \approx K_{sz,m}c_0 \quad (13)$$

Azaz az extrakciós fázisban kialakuló koncentrációt – bizonyos térfogatarányokon túl – a minta térfogata nem befolyásolja. Ezek alapján tehát, a minta térfogatának pontos kimérésére (nagy mintamennyiségek esetén) nincs szükség.

További megállapításként elmondható, hogy a mikro-térfogatú extraháló fázis alkalmazásával, a néhány ml térfogatú mintából kivont anyagmennyiség az esetek legnagyobb részében nem több, mint 1-10%, azaz az SPME ún. nem kimerítő extrakciós technika. Mindemellett, az alkalmazott mikroliteres extraháló fázis térfogatok miatt, az egyensúly beállításához szükséges idő is rövidebb [PAWLISZYN 1997].

Az SPME elméleti hátterének összefoglaló áttekintésekor feltétlenül beszélni kell még az extrakció kinetikájáról, melyet fenti utolsó állításban már érintettem. Az extrakció egyensúlyi folyamatokon alapszik, mely egyensúlyok eléréséhez időre van szükség mely időt, a meghatározandó komponensek diffúziós sebességei határoznak meg. Vegyük elsőként a statikus (nem kevert) immerziós extrakció példáját. Ebben az esetben a szorbens rétegbe diffundáló komponensek miatt a szál közvetlen közelében „anyaghiány” mutatkozik, mely diffúzióval pótlódik. Ilyen módon az egyensúly elérése nagyon lassú, melyet az adott komponens adott körülmények között (mátrix, hőmérséklet, koncentrációkülönbség) fennálló diffúziós sebessége határoz meg. Amennyiben az oldatot keverjük, a komponenseknek csupán a szál körülvéő ún. stacionárius rétegen kell diffúzióval áthatolniuk, hiszen azon kívül – a keverés miatt – mindenhol állandó a koncentráció.

Gőztér extrakció esetén, a szorbens réteg a gőztérben található komponenseket köti meg. Ezáltal itt alakul ki anyaghiány, mely az oldat fázisból pótlódik. Mivel a gázfázisban az anyagok diffúziós sebessége általában 4-5 nagyságrenddel nagyobb, mint folyadék fázisban, ezért a gőztér extrakciós folyamat sebességét, a komponensek – az adott körülmények között fennálló – oldatfázisban történő diffúziója, illetve onnan történő kipárolgása határozza meg.

Befejezésül felsorolásszerűen megemlítek néhány, az extrakcióra ható – és ezért kontrol alatt tartandó – egyéb tényezőt is, mint például:

- a hőmérséklet,
- az oldat ionerőssége,
- a mintaoldat mátrixának polaritása
- mintaoldat/gőztér térfogatarány

Az első három felsorolt paraméter, a megoszlási hányadosok befolyásolásán keresztül hat az extrakcióra, míg a negyedik hatását, a **10. egyenlet** magyarázza.

3 Célkitűzés

Doktori munkám célja, olyan nyomelemanalitikai mérési módszerek/mérőrendszerek fejlesztése, melyek az e területen hagyományosan alkalmazott mintabeviteli módszerek helyett, nagyhatékonyságú technikákat alkalmaznak. Az analitikai módszerek ilyen irányú fejlesztésével ugyanis, véleményem szerint viszonylag költségkímélő módon hozhatunk létre olyan mérőrendszereket, melyek alkalmazásával hatékonyan csökkenthetők a hagyományos mintabevitel esetén tapasztalható információvesztésből eredő problémák.

Ez a veszteség különösen érzékenyen érinti a teljes mérőrendszer teljesítőképességét, többek között olyankor, ha:

- a minta csak kis mennyiségben áll rendelkezésre,
- bonyolult mátrixszal rendelkezik,
- kis koncentrációban tartalmazza a meghatározni kívánt komponenseket,

vagy esetleg, ezek tetszőleges kombinációjával találjuk szembe magunkat egy analitikai feladat megoldása során. Mint azt a bevezetőben említettem, a mintavétel, illetve a mintaelőkészítés során bekövetkező információvesztés, vagy információtorzulás sokszor elkerülhetetlen. Ugyanakkor, ha például a mintabeviteli technika fejlesztésével lehetőség nyílik arra, hogy a további információvesztés mértékét valamelyest csökkentsük és ezáltal a mérőrendszerünket alkalmasabbá tegyük az adott feladat végrehajtására, akkor véleményem szerint e lehetőséggel élni kell.

A mintabeviteli hatásfoknövelés egyik közkezdvelt módszere: a gázfázisú mintabevitel. Ilyen eljárást alkalmazva a mintabeviteli hatásfok akár két nagyságrenddel is növelhető, hiszen a gázfázisú (vagy gázfázisúvá alakított) mintát gyakorlatilag 100%-os hatékonysággal lehet a mérőműszerekbe juttatni. Mint az irodalmi áttekintésből is kiderült, a nátrium-tetrahidroborátos hidridképzés széles körben alkalmazott derivatizációs technika. Munkám első szakaszában e módszert alkalmazva kívántam – viszonylag ritka – szimultán többelemes módszert létrehozni.

Kísérleteim során célul tűztem ki:

- kis mintamennyiség mérésére alkalmas ún. tranziens mintabevitelt alkalmazó (flow injection) rendszer kidolgozását,

- különös figyelmet kívánok fordítani az egyes mérendő elemek különböző specieszeinek eltérő hidridképzési határfokából eredő mennyiségi meghatározási problémák megoldására.

A munka következő fázisában egy a hidridképzésnél univerzálisabb, mégis nagyhatásfokú mintabeviteli módszert alkalmazva kívánok szimultán többelemes, flow injection módszert létrehozni. A mintabevitelt ebben az esetben ún. hidraulikus nagynyomású porlasztóval oldom meg. (hydraulic high pressure nebulizer, HHPN). E technikáról – az irodalmi áttekintésben bemutatott korábbi tapasztalatok alapján – ugyanis elmondható, hogy jelentősen jobb aeroszol kihozatalra képes, mint a legtöbb hagyományosan alkalmazott pneumatikus porlasztó.

E területen végzett kísérleteim során célul tűztem ki:

- a többelemes FI-HHPN-ICPMS rendszer optimalizálását,
- kismennyiségben rendelkezésre álló biológiai minták esetén történő alkalmazhatóságának vizsgálatát.

Munkám harmadik szakaszában – ismét egy gázfázisú mintabevitelt alkalmazó – többszörösen összetett SPME-GC-ICPMS módszer megvalósíthatóságát kívánom vizsgálni tengervíz krómtartalmának meghatározására.

A kísérletek során céлом volt:

- Egy SPME-GC-ICPMS rendszerben alkalmazható vizes fázisú derivatizációs és egyúttal gázfázisú mintabevitelt lehetővé tevő integrált extrakciós-mintabeviteli módszer kidolgozása.
- Valamint a módszer alkalmazása valódi minta esetén.

Reményeim szerint, a fenti célok megvalósításával bővíthetővé válik a kis mennyiségben rendelkezésre álló, bonyolult mátrixszal rendelkező és mindemellett a mérendő komponenseket nagyon kis koncentrációban tartalmazó biológiai/környezeti minták megbízható vizsgálatára alkalmas elemanalitikai módszerek köre.

4 Anyag és módszer

Munkám során felhasznált módszerek és eszközök részletes leírására az „Eredmények” című fejezet vonatkozó alfejezeteiben kerül sor, hiszen ezek – a munka lényegét képező módszerfejlesztés eredményeként – módszerről módszerre változtak. E fejezetben a módszerfejlesztések során használt analitikai nagyműszereket, illetve az alkalmazott mintabeviteli eszközöket (porlasztók, SPME stb.), valamint az általános mintaelőkészítési módszert mutatom be.

4.1 „Detektorként” alkalmazott műszerek

Elsőként jelen alfejezet címének magyarázatával kell kezdenem. Munkám során alkalmazott és az alábbiakban bemutatásra kerülő analitikai nagyműszereket a hagyományos értelemben természetesen nem tekinthetjük detektoroknak, hiszen az ECD kivételével mind teljes értékű, önálló analitikai műszerként is használható, összetett eszköz. A cím csupán arra kíván utalni, hogy a mai korszerű, kapcsolt analitikai rendszerekben gondolkodó szemlélet alapján, munkám során e műszerek a feladat megoldásának szemszögéből, valóban a detektor szerepét töltötték be.

A kísérletekhez – a fenti értelemben vett – detektorként az alábbi készüléket alkalmaztam:

- 1) Induktív csatolású plazma-repülési idő tömegspektrométert (ICP-TOFMS)
- 2) Induktív csatolású plazma-kettős fókuszálású, mágneses szektorterű (nagyfelbontású) tömegspektrométer (ICP-HR-MS)
- 3) Elektronütközéses-kvadrupol tömegspektrométer (EI-QMS)
- 4) Elektronbefogásos detektor (ECD)

A felsorolásban szereplő első két eszköz (ICP-TOFMS és ICP-HR-MS) egyaránt induktív csatolású plazma (ICP) ionforrással rendelkező tömegspektrométer, melyek az ICP technikát csupán mint ionforrást alkalmazzák. Az ICP-nek akár mint önálló emissziós elemanalitikai technikának, illetve mint a szervesetlen tömegspektrometriában széles körben alkalmazott ionforrásnak a részletes tárgyalása túlmutat e disszertáció keretein, ezért itt csak a technikával foglalkozó néhány összefoglaló művet említenék meg a teljesség igénye nélkül [JARVIS 1992, MONTASER 1999, BECKER 1998, BROEKAERT 2002].

Bár az ICP működési elvének tárgyalásától e helyen el kell hogy tekintsek, a dolgozat további részeinek jobb érthetősége érdekében azonban mindenképpen szükségesnek érzem a munkám során alkalmazott különböző detektorok (tömegspektrométerek, elektron befogásos detektor) működési elveinek rövid, általános ismertetését. A sokszor elkerülhetetlenül száraz leírásokat, e műszerek (ma már) történelméhez kapcsolódó eredeti forrásanyagok közreadásával szándékozom fűszerezni.

4.1.1 ICP-TOFMS

Az induktív csatolású plazmát ionforrásként alkalmazó tömegspektrométerek közül az ionok repülési idejének mérésén alapuló, repülési idő (time of flight, TOF) tömegspektrometria működési elvét tekintve talán az egyik legegyszerűbb MS technika. Röviden összefoglalva: jól definiált elektromos impulzus (gyorsítófeszültség) hatására az ionforrásból érkező ionok gyorsulni kezdenek. A gyorsítás megszűnésének pillanatában még (bizonyos egyszerűsítésekkel élve) azonos kezdeti kinetikai energiával rendelkező ionok egy közel légüres térbe, az ún. repülési csőbe kerülnek. Ahogy e csőben haladnak előre, tömegük szerint szeparálódnak, hiszen a kisebb tömegű ionok gyorsabban repülnek, mint az azonos kezdeti energiájú, de nehezebb ionok. Ez a jelenség a tömeggel rendelkező részecskék kinetikai energiáját leíró newtoni képlet alapján ($E = 0,5mv^2$) könnyen belátható. Ezek alapján az ionok repülési sebességéből (pontosabban az egységnyi út megtételéhez szükséges időből) meghatározható az ionok (egységnyi töltésre jutó) tömege, mely összefüggésbe hozható anyagi minőségükkel (lásd: atomi tömegszámok). Az imént felvázolt, egyszerű elméleti alapok ellenére a repülési idő tömegspektrometria számos bonyolult és sok esetben feloldhatatlan problémát gördít az analitikus elé a gyakorlati alkalmazások során. Ezek részletes ismertetésére azonban itt nem térek ki, hiszen az irodalomban számos ilyen témájú alapmű található [JARVIS 1992, MONTASER 1999]. Az ICP-TOFMS technikáról bővebb, magyar nyelvű leírást 2002-ben készült diplomamunkámban találhat az érdeklődő [ABRANKÓ 2002]. A teljesség kedvéért, a technika ismertetésekor azt is fontosnak tartom megjegyezni, hogy az elsőként 1946-ban publikált [STEPHENS 1946] nem mágneses elven működő tömegspektrométer-típusnak „csupán” 1975 óta létezik ICP ionforrással ellátott változata [GRAY 1975]. A technika ugyanis eredetileg szerves tömegspektrometriai műszerként jelent meg és túlnyomórészt ma is, bizonyos speciális szervetlen-tömegspektrometriai alkalmazások kivételével (pl.: jelen munka ICP-TOFMS-sel végzett része) ezt a tömeganalizátort jellemzően nagy molekulatömegű biomolekulák analíziséhez használják (pl.: MALDI-TOF technika).

Munkám során, Leco Renaissance (Leco Corporation, St. Joseph, MI, USA) típusú induktív csatolású plazma-repülési idő tömegspektrométert használtam, melynek beállított paramétereit a kapcsolódó kísérleteket bemutató fejezetben közlöm.

4.1.2 ICP-HR-MS

A kísérletek során alkalmazott másik (szintén ICP ionforrással működtetett) tömegspektrométer típus az ún. nagyfelbontású (high resolution, HR) vagy más néven: kettős fókuszálású, mágneses szektorterű tömegspektrométer (double focusing magnetic sector field mass spectrometer, DF-MS, vagy SF-MS). Az ilyen készülékek működési alapelve a következő: az ionforrásból érkező ionok pályája a (nagyvákuum alatt lévő) tömeganalizátorba belépve egy mágneses, illetve egy elektromos mezőn halad keresztül. A mágneses szektortér az ionok energiája és tömege (pontosabban: momentuma [$m \cdot v$]) alapján, míg az elektromos szektortér csak az ionok energiája ($0,5mv^2$) alapján választja el az ionokat. Ha a mágneses és az elektromos tér energiadiszerziója azonos nagyságú, de ellentétes irányú, akkor a két tér együtt mind az ionok elhajlási szögét (első fókuszálás), mind az ionok energiáját (második fókuszálás) fókuszálja, miközben tömeg/töltés (m/z) alapján pedig szeparál, vagyis tömegspektrométerként működik. A töltéssel rendelkező részecskék szétválasztását elektromos és/vagy mágneses tér segítségével megvalósító tömegspektrométerek alapelveként szolgáló jelenséget 1899-ben, először Thomson írta le [THOMSON 1899]. Az alkalmazott terek sorrendje és az egyes terek egymáshoz viszonyított helyzetének tekintetében azonban többféle készülékelrendezés létezik. Amennyiben az ionok elsőként egy mágneses térbe jutnak, majd a mágneses teret elhagyva az elektrosztatikus mezőbe továbbítódnak, fordított elrendezésről beszélünk. (Emellett a terek elhelyezkedésének geometriája is többféle lehet: pl.: Mattauch-Herzog [MATTAUCH 1934] vagy Nier-Johnson [JOHNSON 1953] geometria.)

A mágneses és az elektromos mezők kombinációjaként létrejövő kettős fókuszálás eredményezi az ilyen elven működő készülékekkel elérhető nagy felbontást. Tömegspektrometriában a felbontás az alábbi képlettel írható le: $R=m/\Delta m$. A tömegkülönbségre utaló Δm kifejezést azonban, konvenciók alapján különböző tömeganalizátorok esetén eltérően értelmezik. Mágneses szektorterű készülékek esetében a „10% völgy” definíció terjedt el. Ez azt jelenti, hogy a specifikációkban megadott felbontás számításakor, két felbontottnak tekintett tömegspektrometriás csúcs közötti tömegkülönbséget (Δm , pontosabban: $m_2/z_2 - m_1/z_1$) úgy határozzák meg, hogy közöttük lévő átlapolódás minimuma, a csúcsmagasságok 10%-nál legyen. E definíció alapján, a munkám során alkalmazott Finnigan Element2 kettős fókuszálású, (fordított

Nier-Johnson elrendezésű) mágneses szektorterű, kettős fókuszálású ICP-tömegspektrométeren (Thermo Electron Corporation, Bréma, Németország), három különböző, rögzített felbontásérték állítható be: $R=300$ (kis felbontás), $R=4000$ (közepes felbontás) és $R=10000$ (nagy felbontás). A beállított felbontásérték a teljes tömegskálán keresztül állandó, azt azonban meg kell jegyezni, hogy a felbontás növelésével, a készülék érzékenysége csökken.

4.1.3 EI-Q-MS

Az elektron ütközéses ionizációval működő kvadrupol tömegspektrométerek a szerves tömegspektrometria klasszikus nagyműszerei. A technikát, az $M_r \approx 1000$ nagyságrendbe tartozó molekulatömegű komponensek vizsgálatára (leggyakrabban gázkromatográfiával kapcsolt rendszerekben) igen széles körben alkalmazzák. Ennek egyik oka, hogy az általánosan elterjedt 70eV energiával megvalósított elektronütközéses ionizáció, egy szerkezeti információkat is szolgáltató, rendkívül robusztus (zajtűrő, körülményekkel szemben ellenálló) ionizációs módszer. Mit is jelent mindez? Röviden összefoglalva: az elektron ütközéses ionizáció során nagy kinetikus energiával rendelkező elektronok ütköznek a mintából származó semleges, gázfázisú molekulákkal. Hatásos ütközéskor az elektron és a semleges molekula közötti energiatranszfer-folyamat következtében az elektron energiájának egy része a semleges molekulához kerül. A molekula az így kapott többletenergiát csak bizonyos szintig képes elnyelni (intenzívebb transláció, rotáció, gerjesztett állapot folytán), mígnem a határ átlépése után bekövetkezik az ionizáció. Az így keletkező molekulaiionokon stabilitása a molekulaszervezettől függ, így stabilizációja (fragmentációja, illetve átrendeződése) során keletkező újabb molekulák (molekulaiionok) minősége és mennyisége is függ az eredeti molekula szerkezetétől. Az elektronütközéses ionizációt alkalmazó technikák többek közt e jelenség okán válnak alkalmassá szerkezeti információk megismerésére.

Emellett, mint azt korábban említettem a 70eV körüli energiájú ütközésnek kitett molekulák fragmentációja rendkívül robusztus folyamat, vagyis a kapott tömegspektrumok nagyon jól reprodukálhatóak. Ezért az ily módon előállított spektrumok az egyéb készülékparaméterektől és körülményektől függetlenül, egymással összevethetők. Ez tette lehetővé az 70 eV-os EI spektrumadatbázisok elterjedését, melyek ma már jól bevált és elfogadott eszközként segítik az analitikust egy-egy ismeretlen komponens azonosításakor.

Az EI ionizáció folytán létrejövő komponensek detektálására mára már szinte standard tömeganalizátorrá vált a kvadrupol tömeganalizátor. E tömeganalizátor jelentőségét jelzi kifejlesztőjének, Wolfgang Paulnak 1989-ben odaítélt fizikai Nobel-díj. Az elsőként 1953-ban publikált kvadrupol technikának [PAUL 1953] két alaptípusát kell megemlítenünk. A két

dimenziós ún. lineáris kvadrupol és a – szintén Paul nevéhez fűződő [PAUL 1993] – három dimenziós ún. ioncsapda tömeganalizátorokat. Munkám során lineáris kvadrupol tömeganalizátorral szerelt készüléket, Agilent 5973 Mass Selective Detector (Agilent Technologies Canada, Mississauga, ON, Kanada) alkalmaztam, ezért e helyen csupán a lineáris kvadrupol tömeganalizátor működési elvét ismertetném röviden. Egy lineáris kvadrupol tömeganalizátor négy párhuzamosan elhelyezett, körkörös vagy hiperbolikus keresztmetszetűre kiképzett rúdból (elektródból) áll, melyek egy képzeletbeli hasáb négy hosszanti élén fekszenek (nevezzük ezt z iránynak). Az egymással szemben lévő rudakat azonos potenciálon tartják, mely potenciálnak egyaránt van egyen- és váltakozófeszültségű összetevője is. Amikor egy (pl.: pozitívan) töltött ion z irányban belép a rudak közti csatornába (praktikusan a kvadrupol tömeganalizátorba), az egyik – értelemszerűen éppen ellentétesen (jelen példában negatívan) töltött – rúd vonzani fogja. Mivel a rúdpárokra kapcsolt feszültség – a váltakozó komponensnek köszönhetően – periodikusan változik, a vonzóerő az idő függvényében taszítóerővé változik és az ion távolodni kezd az adott rúdtól. Az ion tehát egy összetett alternáló-haladó mozgásra kényszerül, mely mozgás amplitúdójától függően vagy kijut a kvadrupolból, vagy valamelyik rúdba ütközve semlegesítődik. A kvadrupolban kialakuló elektromos erők, illetve ezek hatására létrejövő összetett ionpályák további, részletesebb tárgyalása nélkül is könnyen beláthatók a következők:

- a kvadrupolban adott feszültség beállítás mellett kialakuló összetett, alternáló elektromos térben, a létrejövő ionpálya függ az ion tömegétől (pontosabban: tömeg/töltés arányától)
- a feszültségek megfelelő beállításával előállítható olyan elektromágneses tér melyen csak bizonyos tömeg/töltés aránnyal (m/z) bíró ionok képesek áthaladni, míg ettől eltérőek útjuk során valamely rúdhoz ütköznek.

E fenti két állítás átgondolása után azt is könnyen beláthatjuk, hogy a kvadrupol nem más, mint egy tömegszűrő, mely egy adott feszültség beállítás mellett csak bizonyos m/z tartományba eső ionokat enged át. Továbbá, az egyes áteresztendő tömeg/töltés arányoknak megfelelő feszültség beállítások időbeli szakaszos változtatásával, egy pásztázó tömegszűrőhöz jutunk.

Az EI-Q-MS működési elvének általános ismertetése után e technikának, munkám szempontjából fontosnak vélt néhány jellemzőjét emelném ki. A kvadrupol tömeganalizátorokkal szerelt tömegspektrométerek jellegzetessége, hogy képesek ún. szelektív ion monitorozásra (selective ion monitoring, SIM), melynek köszönhetően egyrészt (i) gyorsabb pásztázási sebesség érhető el, másrészt (ii) a nem zavart m/z értékeknél jobb jel/zaj viszony. Továbbá a kompakt Q-MS készülékek – a kisebb vákuumigény folytán – a tömegspektrométerek között

viszonylagosan kedvező árúnak tekinthetők. Az általam használt készülék a teljes tömegskálán keresztül 'egységnyi felbontásra' képes mely azt jelenti, hogy azon komponensek különböztethetők meg egymástól kellő felbontással (pl.: „10% völgy” módszer), melyek m/z értékeiben minimálisan egységnyi különbség van. Kvadrupol készülékek esetében felbontás tehát nem állandó a teljes tömegtartományban, hanem az m/z értékek függvényében változik (pl.: $m/z = 20$ értéknél, $R = 20$ és $m/z = 200$ értéknél, $R = 200$), mely felbontás érték, hozzávetőlegesen a korábban bemutatott nagyfelbontású szektorerű tömegspektrométer kis felbontású (low resolution, LR) üzemmódjának felel meg [GROSS 2004].

4.1.4 ECD

Az elektron befogásos detektor a gázkromatográfiás detektorok egyik típusa. Ezen belül, az ionizációs detektoroknak egy olyan speciális fajtája, melyben egy β sugárforrásból emittált elektronok zárják a detektor áramkörét. Az így létrejövő áramkörben folyó igen kicsi, de jól mérhető alapáram ($\approx 10^{-12}$ A) csökken akkor, ha a vezetésben résztvevő elektronok száma lecsökken azáltal, hogy nagy elektronegativitású elemeket tartalmazó molekulák a detektorba jutva abszorbeálni képesek elektronokat [BALLA 1997]. Az ECD detektor tehát nem univerzális GC detektor, azonban specifikitása a nagy elektronegativitású elemeket tartalmazó komponensekre korlátozódik. Az általam használt „Standard ECD detector for HP5890 GC systems” (Agilent Technologies Canada, Mississauga, ON, Kanada) detektorban a β sugárforrásként, ^{63}Ni fólia található.

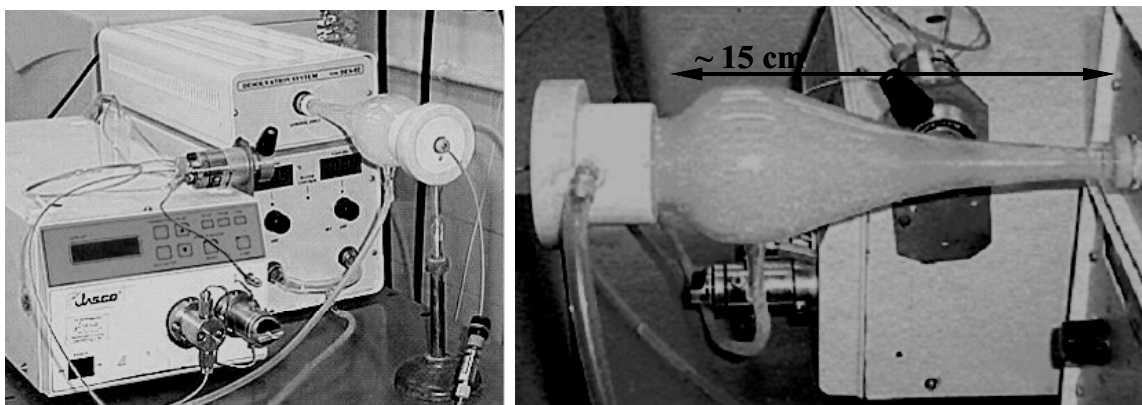
4.2 Alkalmazott mintabeviteli eszközök

Jelen disszertáció irodalmi részében már részletesen volt szó a munka során alkalmazott mintabeviteli technikák működési elveiről és az eszközök egyéb sajátosságairól, ezért itt csupán az alkalmazott konkrét eszközök felsorolászerű bemutatására szorítkozom.

4.2.1 HHPN

A kísérletek során egy házi készítésű (Falussy Csaba, Debrecen) nagynyomású hidraulikus porlasztót és ehhez kapcsolódó, szintén házi készítésű egy-utas (single pass) ködkamrát alkalmaztam. A porlasztó ipari gyémántból készült fűvókája $20\ \mu\text{m}$ átmérőjű volt. Közvetlenül a nagynyomású porlasztó előtt egy szűrőegységet kapcsoltam a rendszerbe.

A nagynyomású hidraulikus porlasztóval végzett kísérletek során a porlasztó után, egy két egységből álló (fűtés-hűtés) DES-02 típusú, (Falussy Csaba, Debrecen) deszolvatáló berendezést alkalmaztam. A fűtő egység elektromos fűtésű, melynek hűtésére vízhűtést használtam. A Peltier-elemes hűtő egységben keletkezett kondenzátumot a porlasztóban lecsapódott drainnel együtt egy többcsatornás perisztaltikus pumpával (Raimin Instruments Co., Wolburn, MA) vezettem el. A mintát és a hordozófolyadékot (ioncserélt víz) szállító HPLC pumpát (Biotronik, Maintal, Németország) 6 portos Shimadzu (Colati, CA, USA) injektorral szereltem fel. Az alkalmazott eszköz a **8. ábrán** látható.



8. ábra Az alkalmazott HHPN-deszolvatáló egység.

4.2.2 FI-HG

A hidridfejlesztéses mintabeviteli technikát alkalmazó kísérleteknél a reagenseket (NaBH_4 , HCl) többcsatornás perisztaltikus pumpa szállította (Gilson, Villers-le-Bel, Franciaország). A minta és a hordozófolyadék (ioncserélt víz) áramoltatására, valamint a minta bejuttatására a **4.2.1 fejezetben** bemutatott nagynyomású pumpát és injektort alkalmaztam. A reagensek becsatlakozását üvegből készült 'Y' idomokkal oldottam meg. A hidridképzési reakció egy 1 mm belső átmérőjű PTFE kapilláris csőreaktorban zajlott. A képződött hidrideket egy kb. 15 ml hasznos térfogatú, házi készítésű, vízzáras, üvegből készült, gáz-folyadék szeparátorban választottam el.

4.2.3 SPME

A szilárd fázisú mikroextrakciós mintabeviteli technika alkalmazása során minden esetben 100 μm filmvastagságú, poli(dimetil-sziloxán) szorbens réteggel ellátott, kereskedelmi forgalomban beszerezhető, mikroextrakciós szálakat alkalmaztam (Supelco, Bellefonte, PA, USA). A szálakat manuális SPME eszközbe fogva használtam. A gázkromatográfiával kapcsolt SPME mintabeviteleknél az alábbi műszerekkel dolgoztam:

a) ECD detektálás esetén:

Hewlett-Packard HP 5890 Series II (Agilent Technologies Canada, Mississauga, ON, Kanada) gázkromatográf, 30 m × 0,32 mm, 1,5 µm filmvastagságú DB-5 (5% difenil- és 95% dimetilsziloxán) kapilláris oszloppal felszerelve (J&W Scientific, Folsom, CA, USA).

b) EI-Q-MS detektálás esetén:

HP 6890 (Agilent Technologies Canada, Mississauga, ON, Kanada) gázkromatográf, 30 m × 0,25 mm, 0,1 µm filmvastagságú HP-5MS (5% difenil- és 95% dimetilsziloxán) kapilláris oszloppal felszerelve (Iso-Mass Scientific, Calgary, Alberta, Kanada).

c) ICP-HR-MS detektálás esetén

Varian 3400 (Varian Canada Inc. Georgetown, Ontario, Kanada) gázkromatográf, (a kísérlettől függően) 30 méter hosszú, illetve 0,5 m × 0,28 mm, 0,5 µm filmvastagságú MTX-5 (5% difenil- és 95% dimetilsziloxán) kapilláris oszloppal felszerelve (Iso-Mass Scientific, Calgary, Alberta, Kanada).

A gázkromatográfok injektorai toluol injektálásnál ~800 µl térfogatú, párhuzamos furatú dezaktivált üvegbetétekkel (liner) voltak szerelve, míg SPME esetében ezeket, 0,75 mm belső átmérőjű, párhuzamos furatúakra cseréltem. A szeptum minden esetben Thermogreen™ LB-2 típusú (Supelco) volt.

4.3 Mintaelőkészítés teljes elemtartalom meghatározásához

A 4.1 és 4.2 fejezetekben alkalmazott mintaelőkészítési eljárás a következő volt. A szárított (vagy liofilezett) mintából 0,2 g-ot 0,0001 g pontossággal bemértem a házi készítésű 150 ml-es teflon bombába. Hozzámértem 2,0 cm³ tömény (65 m/m%-os) salétromsavat (Merck) és 2,0 cm³ 30%-os hidrogén-peroxidot (Merck). Majd 12-14 óra szobahőmérsékleten és környezeti nyomáson való reagáltatás után, az edényeket lezártam és nyomás alatt kukta edényben (kb. 110 °C- hőmérsékleten) végeztem el a roncsolást. A roncsolási idő forrástól számítva 30 perc.

Lehűlés után a bombát felnyitva, tartalmát (üvegtölcsér segítségével) maradék nélkül 10,0 ml-es „A” jelű lombikba töltöttem. Ezután ioncserélt víz részletekkel a teflonbombát is átöblítettem, és ezeket a részleteket ismét a lombikba töltöttem. Végül a mérőlombikot ioncserélt vízzel jelre töltöttem. Ezután a mintát MN 614 vagy MN 619 jelű papírszűrővel polietilén kémcsőbe szűrtem. Ioncserélt vízként minden esetben Elgacan Ultra-Pure patronnal (Elga Ltd.,

High Wycombe Bucks, Anglia) R >10 M Ω ellenállásig tisztított, előzetesen desztillált vizet használtunk.

5 Eredmények

5.1 Hidridfejlesztésen alapuló, diszkrét mintabeviteli módszert alkalmazó multielemes ICP-MS módszer

Az irodalmi áttekintés alapján elmondható, hogy a hidridfejlesztésen alapuló, nagyhatékonyságú mintabeviteli módszereket széles körben alkalmazzák ún. hidrid aktív elemek meghatározására. Ugyanakkor azonban, viszonylag ritkán alkalmazzák e származékképzési technikát szimultán többelemes módszerekhez annak ellenére, hogy a legelterjedtebb tetrahydroborátos hidridképzési reakcióval számos elem szimultán hidridfejlesztése elvileg kivitelezhető. Ezért a fejezet címében szereplő analitikai módszerrel kapcsolatos kísérletek célja az volt, hogy megvizsgáljam, e nagyhatékonyságú mintabeviteli technika milyen körülmények és korlátok között alkalmazható multielemes ICP-TOFMS detektálás esetén. A vizsgálatok során a következő konkrét problémákra koncentráltam:

Amennyiben a hidridképző elemek – esetemben ICP-MS készülékkel történő – szimultán meghatározása a cél, különösen hangsúlyosan figyelembe kell venni azt a tényt, hogy a hidridfejlesztésnek a mintabeviteli rendszerbe és ezáltal a mérőrendszerbe történő illesztésével, a fent felsorolt előnyök mellett számolni kell az alábbiakkal is:

- A hidridfejlesztési reakció összetett kémiai folyamat, melyre számos paraméter hatással van.
- A meghatározandó elemek egyes specieszei eltérő hatásfokkal képeznek hidrideket.

Az első pontban említett megállapítás azt eredményezi, hogy a konvencionális porlasztásos módszerekkel ellentétben, hidridfejlesztést alkalmazó technikáknál a mintabeviteli rendszer és ezzel összhangban a mérőrendszer egyéb elemei is körültekintő optimalást igényelnek. Ennél azonban talán jelentősebb a második pontban tett megállapítás. Egy elem hidridképzési hajlandósága ugyanis nagymértékben függ annak oxidációs számától, illetve, hogy milyen szerves kötésben található a derivatizációra előkészített mintaoldatban. Mindezeket figyelembe véve biztosítani kell, hogy a mintában és a kalibrálóoldatokban, az adott elem azonos speciesze legyen jelen, és az legyen alkalmas hidridfejlesztésre. [NIELSEN 1997, FENG 1999, TSALEV 1999]. Arról azonban általában nincs pontos információnk, hogy a mintában milyen specieszek találhatók, illetve ha egy elemnek több speciesze is megtalálható, akkor azok milyen arányban vannak jelen. Végül megjegyezném, hogy e problematika egyaránt gondokat okozhat

bármilyen derivatizációt alkalmazó teljes elem meghatározásoknál ugyanúgy, mint speciációs analitikai vizsgálatok esetében.

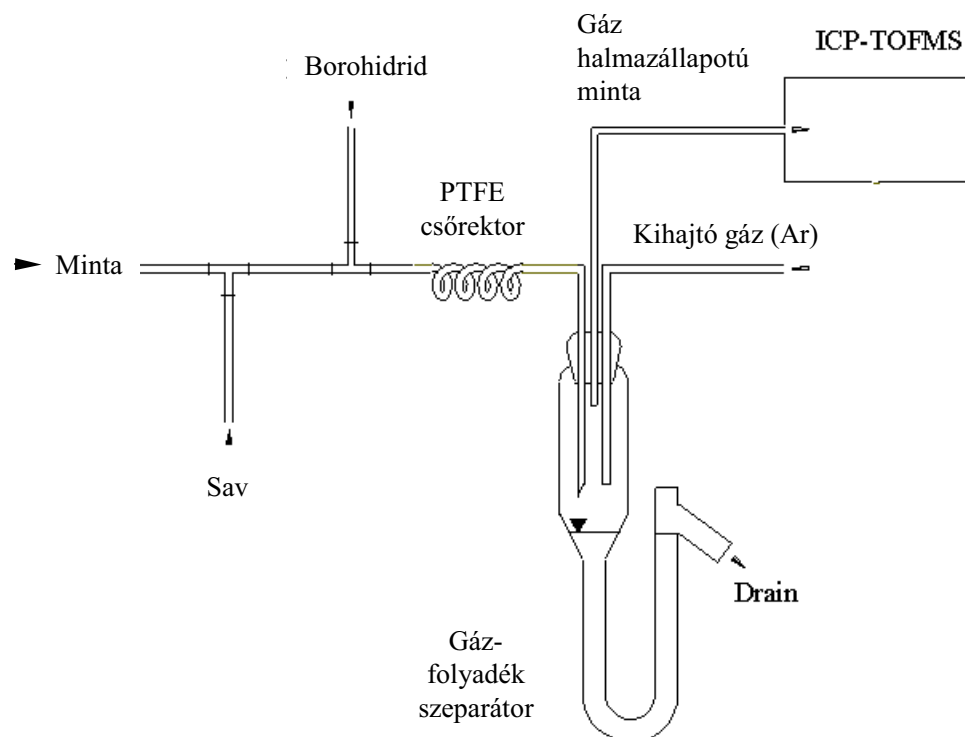
Doktori munkám egyik célkitűzése az volt, hogy az imént bemutatott problémakört is figyelembe véve fejlesszek olyan hidridfejlesztésen alapuló, így nagyhatékonyságú mintabeviteli módszert alkalmazó multielemes ICP-MS módszert, mely alkalmas hidridképző elemek különböző környezeti mintákból történő szimultán meghatározására.

A különböző specieszek eltérő hidridképzési hajlandósága okozta problémák áthidalására a következő módszert alkalmaztam. A kalibráláshoz használt oldatokban és a mintában található specieszeket egyaránt, ún. kémiai elő-redukciós technikával, a hidridfejlesztés előtt uniformizáltam. Azaz a mintában és a kalibrálóoldatokban található elemeket (oxidációs állapotuk tekintetében) azonos formára hoztam. Ezzel a módszerrel tehát abban az esetben is megfelelő kalibráció nyerhető, ha a valódi mintában eredetileg nem csupán az a speciesz volt jelen, amelyet a kalibrációhoz használt standard oldat készítésekor használtunk. Az elő-redukciós eljárás során – mint azt megnevezése is sugallja – a magasabb oxidációs számú elemeket szokás alacsonyabbá redukálni, mert ezek könnyebben képeznek hidrideket [MÜLLER 1999]. Az általam végzett módszerfejlesztés során, a kálium-jodidos, sósavas elő-redukciós módszert választottam.

A nagyhatékonyságú mintabeviteli rendszert alkalmazó multielemes módszerhez mérőműszerként, az *Anyag és módszer* fejezetben ismertetett LECO Renaissance ICP-TOFMS készüléket alkalmaztam. Mivel a készülék alkalmas akár nagyszámú izotóp mérése esetén is tranziens jelek gyors feldolgozására, ezért diszkrét mintabeviteli módszert, ún. „flow injection” technikát alkalmaztam. E módszer előnye ugyanis, hogy a forrás – a redukciós eljáráshoz alkalmazott KI-ből származó – jódterhelése minimalizálható, ezáltal csökkenthető a készülék itt bemutatottól eltérő alkalmazások esetén jelentkező jód-memóriája.

5.1.1 Módszeroptimalálás

Elsőként a készülék paramétereinek optimalálását végeztem el, melyhez folyamatos (stacioner) hidridfejlesztési technikát alkalmaztam. Az ennek megfelelően összeállított mintabeviteli rendszert és az ICP-TOFMS készülék kiindulási elrendezését, a **9. ábra** szemlélteti.



9. ábra A folyamatos hidridfejlesztéses mintabevitelt alkalmazó HG-ICP-TOFMS rendszer sematikus rajza. A mintát, a savat és a nátrium-tetrahidroborátot, egy többcsatornás perisztaltikus pumpa szállította.

A rendszerben a mintát, a savat és a nátrium-tetrahidroborátot, egy többcsatornás perisztaltikus pumpa (Gilson, Villers-le-Bel, Franciaország) szállította. A perisztaltikus pumpát követően reagens oldatokat és a mintát szállító műanyag csöveket, üvegből készült 'T' idomok segítségével csatlakoztattam. A második csatlakozás után, a keletkező hidridek, 1 mm belső átmérőjű PTFE csövön haladtak a gáz-folyadék szeparátor felé. A szeparátorból az illékony hidrideket Ar gázzal hajtottam ki, melynek mennyiségét – eredetileg az ICP-MS porlasztógáz-áramának szabályozására szánt – tömegáram szabályozóval állítottam be. Az ICP-MS készülékről a porlasztót és a ködkamrát eltávolítottam, így a gáz-folyadék szeparátorból kihajtott gázt, közvetlenül a torch talpához vezettem, ahova a PTFE kapilláris végét tömítve rögzítettem.

A hidridfejlesztéshez szükséges reagensek koncentrációit és térfogatáramait nem optimáltam, hanem ezeket az adatokat hasonló elrendezést alkalmazó, korábban közzétett közleményből vettem át [CENTINEO 2000]. Így az következő hidridfejlesztéses kísérletek során, a derivatizációt mindvégig 1 m/v% (5 g/l NaOH-ban oldott) NaBH_4 oldattal és 0,7 M HNO_3 oldattal végeztem. Az oldatok és a minta térfogatárama, egyaránt 1 ml/perc volt.

Az ICP-TOFMS készülék paramétereit, úgymint: torch pozíció, gáz térfogatáramok és a lencsefeszültségek azonban optimalásra kerültek. A jellemző paraméterek optimált értékeit foglalja össze a **3. táblázat**.

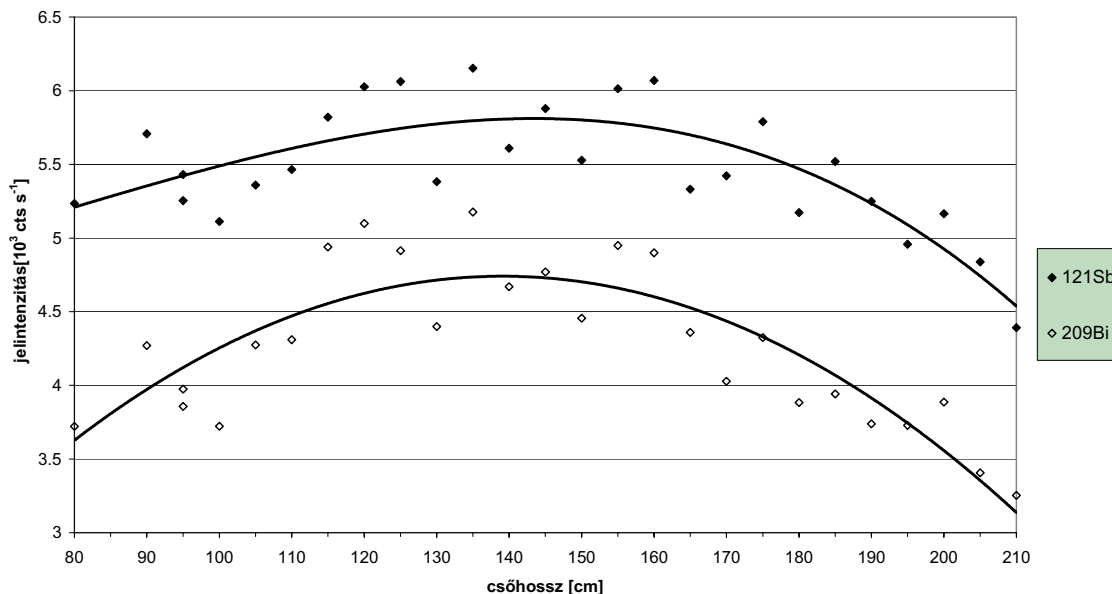
3. táblázat A hidridképzést alkalmazó ICP-TOFMS készülék optimált paramétereit.

<i>Paraméter</i>	<i>Érték</i>	
<i>Plazma paraméterek</i>		
Frekvencia	40,68	MHz
Kicsatolt teljesítmény	1250	W
<i>Tömegspektrométer paraméterek</i>		
Ion lencse 1	-625	V
Ion lencse 2	-875	V
Iontükör feszültség (külső)	200	V
Iontükör feszültség (belső)	1540	V
Detektor	-2150	V
Y eltérítés	-1680	V
Einzel lencse 1	-1460	V
Einzel lencse 2	-895	V
X eltérítés	-1507	V

A vizsgált paraméterek közül, tapasztalataim szerint a kihajtógáz áramlási sebességének változtatásával lehetett a legszembetűnőbb jelintenzitás növekedést elérni. E paraméter kiemelt szerepe azzal magyarázható, hogy mérőrendszerben egyszerre több funkciót is betölt. Egyrészt a gáz-folyadék szeparátorban a kihajtógázként mennyisége hatással van az illékony hidridek elválasztásának hatásfokára. Ugyanakkor ugyanez a gázáram tölti be a rendszerben vivőgáz szerepét is, vagyis mennyiségének beállításakor figyelembe kell venni a plazma gázigényét is. Elvileg nem kizárt, hogy a két eltérő feladat egymástól különböző gázmennyiségeket kíván. Ezek egyedi optimális mennyiségét, az általam vizsgált ICP-MS detektálást alkalmazó rendszerben nem lehet kimérni. A vivőgáz optimális mennyiségéről azonban az elmondható, hogy az alkalmazott 1,5 mm belső kapilláris átmérővel rendelkező torch estében, koncentrikus porlasztást alkalmazva, általában 1 l/perc körül adódik. Az általam vizsgált hidridfejlesztést alkalmazó rendszerben a kihajtó- és egyben vivőgáz optimuma 1,03 l/perc volt. Ez arra enged következtetni, hogy a két feladat harmonizálásakor, adott gáz-folyadék szeparátor esetén, a „vivőgáz szerep” a hangsúlyosabb.

A készülék paramétereinek optimalizálását követően, a hidridképzési reakció végbemeneteléhez szükséges csőreaktor hosszának optimalizálását hajtottam végre. Ugyanis e rendszerben a PTFE cső szolgált a hidridképzési reakció helyszínül. A reakció

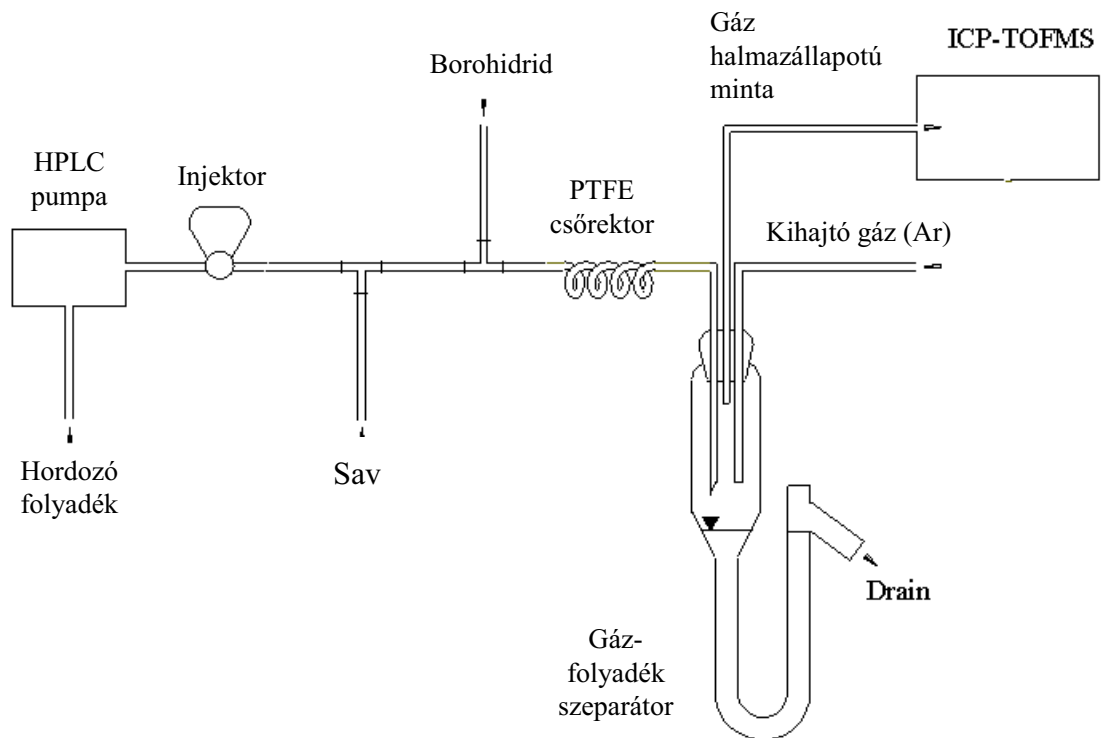
végbemeneteléséhez értelemszerűen az szükséges, hogy a reakciópartnerek találkozzanak. A reaktorként szolgáló PTFE cső hosszának növelésével, a komponensek találkozási valószínűségei is növelhetők. A cső hosszának hatását a 80-210 cm hossztartományban vizsgáltam. Az optimalás eredményeit a **10. ábra** szemlélteti.



10. ábra A hidridfejlesztési csőreaktor hosszának hatása a ^{121}Sb és ^{209}Bi izotópok intenzitására. (Mindkettő 1 ng/ml koncentrációjú)

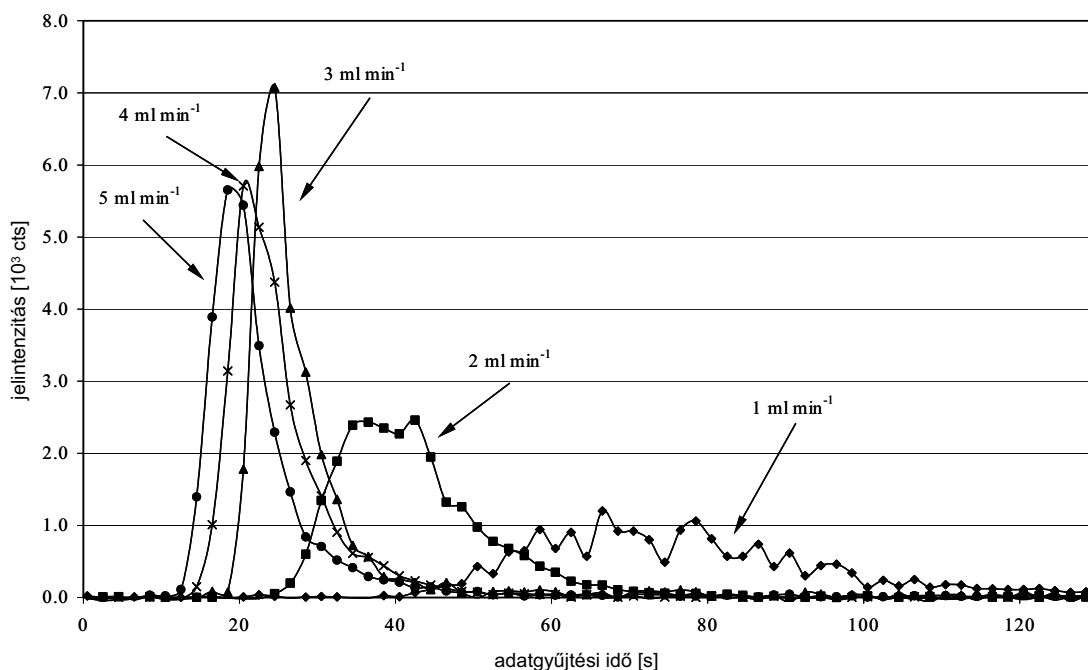
Mint az a **10. ábrán** bemutatott, a csőhossz hatásait példázó két kiválasztott izotóp esetén is látszik, egy bizonyos hossz (idő) után az intenzitás csökken, azaz a kapilláris PTFE csőben lejátszódó hidridfejlesztési reakciónak idő (megtett úthossz) optimuma van. Ez azzal magyarázható, hogy kezdetben a csőhossz, illetve ezáltal a reaktorban töltött idő növelésével a reakciópartnerek találkozási valószínűsége nő, mely a reakció hatékonyságát javítja. Az optimum utáni csökkenő intenzitások viszont talán azzal magyarázhatók, hogy a reaktorban eltöltött bizonyos idő után, a jelen lévő reagensekből olyan reakciótermékek is keletkezhetnek, melyek a gáz-folyadék szeparáció során nehezebben kihajthatók, azaz a folyadékfázisban maradnak.

Az optimalás e szakaszát követően, a folytonos mintabeviteli rendszert, diszkrét bevételre alkalmas flow injection (FI) rendszerré alakítottam. Ennek során, a minta betáplálásának helyén, a perisztaltikus pumpa szerepét egy HPLC pumpa (Biotronik, Maintal, Németország) vette át. Az így kialakított folyamatosan áramoltatott ioncserélt vízáramba, egy 6 portos Shimadzu (Colati, CA, USA) injektorral és a mintahurok segítségével juttattam be a 250 μl mintaoldatot. Az így kialakított FI-HG-ICP-TOFMS sematikus felépítését a **11. ábra** szemlélteti.



11. ábra A FI-HG-ICP-TOFMS mérőrendszer felépítésének sematikus rajza.

Az áramló hordozóközegbe történő injektálás során, a kialakuló tranziens jel burkológörbét célszerű legalább tíz pontból megszerkeszteni ahhoz, hogy annak területe elfogadható precizitással meghatározható legyen [LABORDA 2000]. A rendelkezésre álló pontok száma alapvetően két tényezőtől függ. Egyrészt függ a kialakuló jel szélességétől, továbbá a mintavételezés gyakoriságától. Ha minél rövidebb mintavételezési időt határozunk meg, akkor a nagyszámú kapott pont miatt a tranziens jel burkológörbéje elviekben pontosabban meghatározható, ugyanakkor az egy pontra eső ún. integrációs idő rövidülése miatt, az egyes pontok precizitása csökken. Az általam alkalmazott készülék esetében, a pontonkénti 1-2 sec hosszúságú integrációs idők tekinthető elfogadottnak [CENTINEO 2000]. Két másodperces integrációs időt alkalmazva az eltérő áramlási sebességekkel kapott jelalakokat mutatja be a **12. ábra**.



12. ábra A minta áramlási sebességének, a kialakuló transziens jelalakra gyakorolt hatása, a ^{74}Ge izotópon szemlélítve. Az ábrán négy különálló 10 ng/ml-es oldat injektálásának egymásra vetített eredményei láthatók.

A **12. ábrából** kitűnik, hogy legnagyobb jelek 3 ml/perc áramlási sebességnél adódtak, így a továbbiakban ezt a beállítást alkalmaztam. Ennél az értéknél – a jelszélesség csökkenésének ellenére – a burkológörbét még mindig elegendő számú pontból lehet megszerkeszteni (≥ 10).

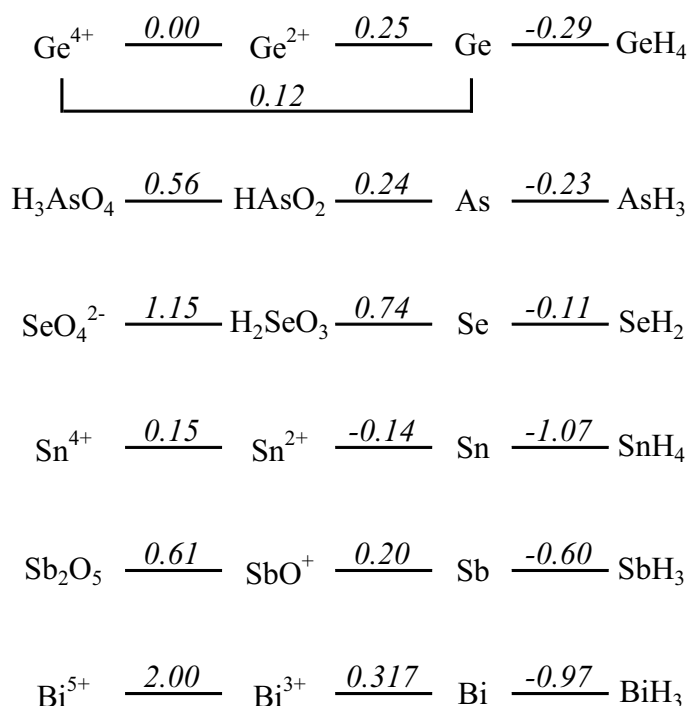
5.1.2 Elő-redukció

Mivel a multielemes hidridfejlesztéses módszert különféle valódi környezeti mintákhoz kívántam kifejleszteni, ezért az elő-redukciós kísérletekhez is két egymástól eltérő mintatípust alkalmaztam. Az egyik egy hiteles üledék anyagminta (PACS-2) volt, melyet az elő-redukció megkezdése előtt salétromsavas-peroxidos roncsolással készítettem elő (lásd: *Anyag és módszer* fejezet). A másik minta egy hiteles vízminta volt (NIST 1643d), mely nem igényelt semmilyen előzetes mintaelőkészítést.

Az elő-redukciót az alábbiak szerint végeztem [BINGS 2003]: A mintákból, vagy a felhasznált standard kalibráló oldatokból 1 ml-t mértem egy 20 ml-es polietilén edénybe, melyhez 1 ml redukciós oldatot adtam. A redukciós oldat 50 g/l kálium-jodidot és szintén 50g/l aszkorbinsavat tartalmazott, melyeket desztillálás után ioncserélt vízben oldottam fel. Ezt követően a mintát és a redukciós oldatot is tartalmazó elegyhez 1 ml tömény sósavat adtam. Majd az edényeket lezártam és 15 percre 80 °C-os vízfürdőbe helyeztem. Miután az oldat visszahűlt

szobahőmérsékletre, tartalmát 5 ml-es mérőlombikba mostam és ioncserélt vízzel jelre töltöttem. A vakoldatok 1 ml redukciós oldatból és 1 ml tömény sósavoldatból készültek, melyek a vízfürdős kezelés után, ioncserélt vízzel 5 ml végtérfogatra töltöttem fel.

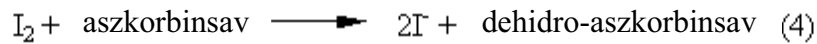
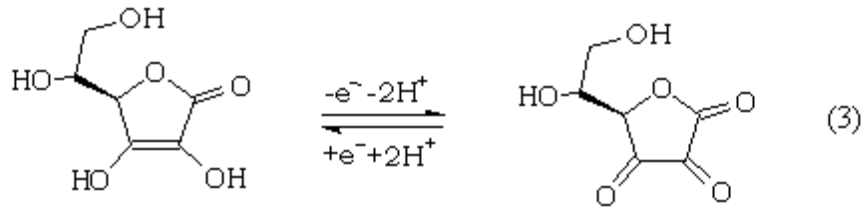
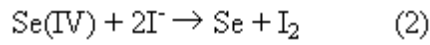
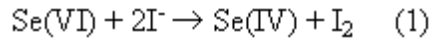
Az elő-redukciós eljárásnak kettős célja volt. Egyrészt a specieszek uniformizálása, illetve az elemek redukált, jobb hidridképző formájának kialakítása. Az elő-redukciós eljárás azonban nem azonos módon hat az egyes elemekre. Mint minden multielemes technikánál ez esetben is kompromisszumos megoldásra kellett törekedni. Ahhoz, hogy megítélhető legyen, milyen módon fog hatni az alkalmazott kezelés az egyes elemekre, ismerni kell azok redox potenciáljait, melyeket az általam vizsgált elemek esetében a **13. ábra** foglalja össze.



13. ábra A vizsgált elemek savas közegben értelmezhető standard redoxpotenciál-értékei. A számok Voltban értendőek. [WINTER 2006].

A redukáló ágensként alkalmazott KI-ból származó, I/I⁻ redox rendszer standard redoxpotenciálja savas közegben 0,535 V. Ez kisebb érték, mint az As(V)/As(III), a Se(VI)/Se(IV), az Sb(V)/Sb(III) és a Bi(V)/Bi(III) rendszerek savas közegben értelmezett standard redoxpotenciál-értékei, vagyis ezen elemek magasabb oxidációs állapotú képviselői a kezelés során redukálódni fognak, miközben a jodid-ion jóddá oxidálódik (2I⁻ → I₂). A reakció utolsó lépéseként, a redukáló oldatban jelen levő aszkorbinsav a jódot újra visszaredukálja jodiddá (I₂ → 2I⁻). Szelén esetében azonban, a I/I⁻ redox rendszer standard redoxpotenciálja még mindig kisebb, mint a

Se(IV)/Se párosé, így az oldatban lévő Se(IV) elemi szeléné fog redukálódni. A feltételezett reakciósort szemlélteti a **14. ábra**.



14. ábra A Se(VI) elemi szeléné történő redukciójának feltételezett útja (1. és 2. reakció), illetve a kiegészítő reakcióként lejátszódó $\text{I}_2 \rightarrow 2\text{I}^-$ átalakulás (3. és 4. reakció).

Mivel As, Sb és Bi esetében a I^-/I_2 redox rendszer nem elég erős ahhoz, hogy azokat elemi állapottá redukálja, a reakciósor megáll az As(III), Sb(III) és Bi(III) formáknál.

A redoxviszonyok ellenben eltérő képet mutatnak ón esetén, hiszen az Sn(IV)/Sn(II) redox rendszer standard redoxpotenciálja kisebb, mint a I^-/I_2 rendszeré. Vagyis a mintaoldatban az esetlegesen Sn(II) formában jelen lévő ón, Sn(IV) formává oxidálódik a kezelés hatására, míg az eredendően Sn(IV) forma, érintetlen marad. Germánium esetén az „elő-redukciós” eljárás az ónhoz hasonló hatást fejt ki.

5.1.3 A kidolgozott módszer analitikai jellemzői

A fent bemutatott módszerrel a következő elemeket vizsgáltam. As, Bi, Ge, Sb, Se és Sn. A rendszer analitikai jellemzőinek vizsgálatát elvégeztem mind a redukciós kezeléssel átesett és e nélkül készített oldatokon is. A különböző mért izotópokra kapott jelekből számolt kimutatási határokat – mindkét esetre vonatkozóan – a **4. táblázat** mutatja.

4. táblázat Redukciós kezelésen átesett és e nélkül készített oldatok esetében számolt kimutatási határok.

Mért izotóp	Kimutatási határok [ng/ml]		
	Kezelés nélkül	Kezeléssel	Kezelés nélküli irodalmi adatok*
⁷⁴ Ge	0,02	0,25	
⁷⁵ As	0,04	0,19	0,1
⁷⁷ Se	0,44	-	5,5
⁷⁸ Se	0,25	-	0,6
¹¹⁸ Sn	0,04	0,41	0,4
¹²⁰ Sn	0,15	0,54	0,4
¹²¹ Sb	0,06	0,09	0,04
¹²³ Sb	0,07	0,09	0,05
²⁰⁹ Bi	0,13	0,08	0,2

* Az irodalmi adatok a esetében (lásd [CENTINEO 2000]) a bevitt mintamennyiség 100 µl volt.

A **4. táblázatban** található adatokból kiderül, hogy a kezelt minták esetében a kimutatási határok általában rosszabbak, mint kezelés nélkül. (Kimutatási határként, a vakmintára kapott jel szórásának háromszorosa és a kalibrációs egyenes meredekségének hányadosa szerepel.) Ez a redukciós kezelés során a rendszerbe jutott komponensek miatt megnövekedett háttérértékekkel magyarázható.

Szelén esetében, a vizsgált 1-100 ng/ml tartományban, a mért intenzitás értékek és koncentráció között semmilyen magyarázható összefüggést nem tapasztaltam. Hasonló eredményre jutottak korábban Bings és munkatársai is [2003], azonban közleményükben nem kerestek magyarázatot a jelenségre. A megfigyelések azonban magyarázhatók az előzőekben részletezett redox viszonyokkal. Vagyis, hogy az alkalmazott elő-redukciós kezelés szelén esetében a kívántnál intenzívebb, melynek következtében az oldatban található szelén elemi szelénre redukálódik és így kiválik az oldatból. Ezt követően, az oldatfázisban lejátszódó hidridképzésre alkalmatlanná válik. A feltételezést megerősítendő, az alábbi kísérletet végeztem el. Az elő-redukciós eljárást 1 g/l koncentrációjú Se(IV) oldattal hajtottam végre. Így a kellően nagy koncentrációnak köszönhetően, az oldat az elemi szelén pirosas színének megfelelően, halványan elszíneződött. Az oldatot széntetrakloriddal extrahálva, az oldószerfázisban apró, karakterisztikus piros színű részecskék formájában jelent meg az elemi szelén, miközben a vizes fázis kitisztult. A kontrollként hasonló módon As(V), Sn(IV), Sb(III) és Bi(III) oldatokkal is végrehajtott kísérlet során, semmilyen elváltozást nem tapasztaltam.

5.1.3.1 Precizitás

A módszer precizitásának értékeléséhez, 2 ng/ml As(V), Bi(III), Ge(IV), Sb(III), Se(IV) és Sn(IV) tartalmú multielemes standard oldatokat használtam, melyből 10 egymást követő injektlás eredményei alapján számoltam ki a szórásértékeket, mind kezelt illetve kezeletlen minták esetében. Az eredményeket az **5. táblázat** szemlélteti.

5. táblázat Precizitásvizsgálat 2 ng/ml-es multielemes oldattal. A vizsgált izotópokra kapott területek alapján számított korrigált tapasztalati szórásértékek, 10 injektlás esetén.

Mért izotóp	Nem kezelt [RSD%]	Kezelt [RSD%]
⁷⁴ Ge	7.7	6.7
⁷⁵ As	9.1	2.5
⁷⁸ Se	23.3	-
¹¹⁸ Sn	14.8	5.2
¹²⁰ Sn	17.4	4.9
¹²¹ Sb	12.7	1.7
¹²³ Sb	16.1	2.0
²⁰⁹ Bi	9.0	2.6

A kezelésen átesett oldatok mérése során kapott eredmények minden vizsgált izotóp esetén jobb precizitásértékeket eredményeztek. Ez az eredmény As, Sb és Bi esetében valószínűleg azzal magyarázható, hogy a kezelt oldatoknál azonos koncentráció esetén is nagyobb és így precízebben mérhető jeleket kaptam. A precizitásjavuláshoz emellett valószínűleg az is hozzájárult, hogy a kezelés hatására kialakuló szabályozottabb redox-viszonyok következtében, stabilabb kémiai közegben megy végbe a hidridképzési reakció. Ón és germánium esetében a kezelés hatására a jelek nagysága ugyan nem növekedett, de precizitásuk szintén javult, mely talán a kezelés során az oldatba juttatott viszonylag nagymennyiségű HCl stabilizáló hatásával magyarázható.

5.1.3.2 Hiteles anyagminták mérése

A módszer pontosságát hiteles anyagminták (CRM) mérésével végeztem. Ehhez két eltérő mátrixszal rendelkező mintát választottam. Az egyik egy természetes édesvízminta volt (NIST 1643d), a másik egy szárított tengeri üledék (NRC PACS-2). Ez utóbbit a mérés előtt, az *Anyag*

és módszer fejezetben leírt roncsolási módszerrel készítettem elő. Mindkét CRM-ből készítettem elő-redukciós kezeléssel átesett és anélkül előállított mintákat is. A mennyiségi meghatározást külső kalibrációval végeztem, melyhez mindkét esetben kezeléssel átesett kalibrációs oldatokat használtam. A mérési eredmények a **6. táblázatban** láthatók.

6. táblázat A hiteles anyagminta-mérések eredményei. A CRM-ek bizonytalanság értékei, a gyártó bizonyítványa alapján 95%-os konfidencia szinten meghatározott értékeket jelentenek, míg a saját mérésekhez tartozók, a három ismétlés eredményei alapján számolt korrigált tapasztalati szórásértékeket.

	NIST 1643d [$\mu\text{g l}^{-1}$]			PACS-2 [mg kg^{-1}]		
	Mért érték (kezelt)	Mért érték (nem kezelt)	Hitelesített érték	Mért érték (kezelt)	Mért érték (nem kezelt)	Hitelesített érték
As	57,16 \pm 1,2	44,10 \pm 3,06	56,02 \pm 0,73	22,2 \pm 4,8	3,83 \pm 0,28	26,2 \pm 1,5
Se	-	-	11,43 \pm 0,17	-	-	0,92 \pm 0,22
Sn	-	-	-	18,9 \pm 2,1	19,1 \pm 1,6	19,8 \pm 2,5
Sb	54,97 \pm 1,02	3,95 \pm 0,14	54,1 \pm 1,1	10,8 \pm 2,0	< LoD	11,3 \pm 2,6
Bi	14,26 \pm 0,27	0,87 \pm 0,16	13 ^a	-	-	-

^a tájékoztató érték

Szelénre egyedül kezeletlen minták mérésekor kaptam jelet, hiszen a kezelés következtében a szelén kiválik az oldatból. A kiválás miatt tehát szelénre, sem a kezelt kalibrációs oldatok, sem a kezeletlen minták esetén nem kaptam az alapvonalától eltérő (értékelhető) jelet. Mivel a kalibrációhoz kezeletlen oldatokat használtam, ebből adódóan szelénre nem lehetett kalibrációs egyenest szerkeszteni. Így bár kaptam szelén jeleket kezeletlen minták mérésekor – kalibrációs összefüggés hiányában – a kapott jelek területértékeiből nem volt lehetséges, az ezekhez tartozó koncentráció megállapítása. A **6. táblázatban** tehát a Se koncentrációértékei annak ellenére hiányoznak mindkét esetben, hogy nem kezeletlen minták mérésekor, volt megfigyelhető szelénre kapott jel.

A PACS-2 üledékminta eredményei alapján elmondható, hogy a mérésre szánt oldatokban lévő vizsgált elemek az alkalmazott oxidatív roncsolási eljárás hatására, a magasabb oxidációs állapotú formáikká alakultak. A kezelés hatásainak bemutatásakor már jeleztem, az általam alkalmazott kezeléssel, a mintában feltételezhetően Sn(IV) formában jelen lévő ónt az változatlan állapotban hagyja, vagyis a mérésre kerülő oldat – az ón oldatának oxidációs állapotának szempontjából – hasonló, mint az oxidatív roncsolás után kapott oldat. Ez adhat magyarázatot az egyaránt helyesen mért ón eredményekre a kezeléssel nélküli, illetve a kezeléssel után mért minták esetében is. Az antimon és az arzén szintén a magasabb oxidációs állapotú Sb(V) illetve As(V)

formákká alakulnak a roncsolás hatására, míg a kezelést követően visszaredukálódnak Sb(III) és As (III) formává. Az ötös oxidációs számú antimon és arzén hidridképzési hatásfoka viszont rosszabb, mint a redukált Sb(III) és As(III) formáké [FENG 1999], melynek következtében – elő-redukciós kezelés nélkül, de kezelt kalibrációs oldatokkal – e minták mérésekor, a hitelesítetttnél kisebb értékeket kaptam.

A NIST 1643d édesvíz minta hitelesített értékei, roncsolás nélküli, közvetlen mérésekre értendőek, így a kísérletek során e mintán előzetesen nem végeztem roncsolást. Mindezek ellenére a kezelés hatása e mintánál is szembetűnő. Míg kezeletlen minta esetében a vizsgált elemekre mért értékek egyike sem helyes, addig az elő-redukció után végrehajtott mérésekkel, a hitelesített értékekkel összhangban lévő eredményeket kaptam. A kezeletlen minták mérésekor kapott helytelen értékekre részben magyarázatot adhat a kezeletlen minta és a kalibráláshoz használt kezelt oldatok nem teljes mértékben megegyező mátrixösszetétele.

5.1.4 A FI-HG-ICP-TOFMS rendszer eredményeinek összefoglalása

A kidolgozott módszer alkalmasnak bizonyult Ge, As, Sb, Sn és Bi ng/ml koncentrációtartományban történő szimultán mérésére. A módszer validálását (a Ge kivételével) minden fent említett elemre elvégeztem két egymástól eltérő mátrixszal rendelkező hiteles anyagminta segítségével. Az eredmények igazolják, hogy a módszer alkalmazásával lehetőség nyílik precíz és pontos mérések végrehajtására abban az esetben is, ha a mintában eredendően, vagy például a mintaelőkészítés részeként végzett roncsolás hatására, egy elem oxidációs száma eltér a kalibráló oldatban lévőétől. Az elő-redukciós kezelés nyomán a rendszerbe kerülő további bizonytalansági források következtében, a kezelt oldatokkal kalkulált kimutatási határok valamelyest rosszabbak, mint a kezeletlen oldatok esetében kaptak, ugyanakkor a vizsgált valódi minták esetén csak a kezelés beiktatásával volt lehetséges helyes eredményeket produkálni. A fentiek alapján elmondható tehát, hogy a bemutatott módszer sikeresen alkalmazza a hidridfejlesztést, mint nagyhatékonyságú mintabeviteli módszert és mindemellett kezelni képes a multieleemes hidridfejlesztés során felmerülő problémákat. A kompromisszumos megoldást jelentő elő-redukciós módszer miatt azonban, a bemutatott módszer szelén mérésére nem alkalmas.

5.2 Hidraulikus nagynyomású porlasztást és diszkrét mintabeviteli módszert alkalmazó multieleemes ICP-MS módszer.

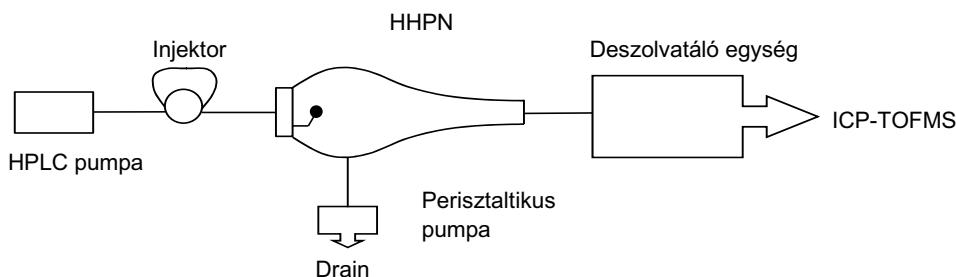
A nagyhatékonyságú mintabevitelt jelentő módszerek közül, az előző fejezetben bemutatott FI-HG-ICP-TOFMS hidridképzési reakción alapuló és így gázfázisú mintabevitelt eredményező módszernek a napi gyakorlatban, az ismertetett előnyök mellett, hátrányai is jelentkeztek. Ezek közül a legfontosabb, hogy – mint a származékképzésen alapuló módszerek többségénél – a meghatározható elemek és kémiai formák köre korlátozott. Multieleemes módszer esetén pedig a szükséges kompromisszumok miatt, ez a készlet a szelén elhagyásával tovább csökkent. A napi munka során azonban igény merült fel olyan módszer iránt, mely alkalmas biológiai és környezeti mintákból a hidridképző elemek mellett, számos egyéb elem meghatározására is.

Ezen igényeket figyelembe véve olyan módszer kidolgozását tűztem ki célként, melyhez a hidridképzésen alapuló ICP-TOFMS módszernél sokoldalúbban használható, ugyanakkor kimutatási határai összevethetők azzal.

Az iménti célokat figyelembe véve, a mintabevitelt a fentieknél univerzálisabb porlasztásos eljárással kívántam megoldani. A hidridképzésen alapuló módszerrel összevethető kimutatási határok eléréséhez azonban, mindenképpen valamilyen nagyhatékonyságú porlasztásos módszert kellett alkalmazni. Mintabeviteli technikaként ezért, hidraulikus nagynyomású porlasztást választottam. Ugyanakkor, a biológiai minták esetében rendelkezésre álló sokszor (i) kis mintamennyiség, illetve az (ii) e módszerek alkalmazása által csökkenthető memóriahatások, valamint a (iii) rövidebb elemzési idő miatt, a diszkrét (flow injection, FI) mintabeviteli módszer megtartása mellett döntöttem.

Kísérleteim során vizsgáltam a diszkrét mintabeviteli módszert alkalmazó hidraulikus nagynyomású porlasztásos mintabevitel és ICP-MS kapcsolt rendszer alkalmazhatóságát biológiai és környezeti minták vizsgálatára. Meg kívántam határozni a módszer alkalmazásakor figyelembe veendő paraméterek hatásait és e paraméterek optimumait. Végül, hitelesített anyagminták vizsgálatával validálni kívántam a kidolgozott módszert.

A kidolgozott FI-HHPN-ICP-TOFMS kapcsolt rendszerben, a mintabevitelhez felhasznált porlasztót és deszolvatálót az *Anyag és módszer* fejezetben ismertettem. A teljes mérőrendszer felépítésének sematikus rajzát a **15. ábra** szemlélteti.



15. ábra Az alkalmazott FI-HHPN-ICP-TOFMS rendszer sematikus rajza

5.2.1 A mérőműszer optimalizálása

A mérőrendszerben detektorként az *Anyag és módszer* fejezetben bemutatott LECO Renaissance ICP-TOFMS készüléket alkalmaztam. A mérőrendszer optimalizálását – a korábban ismertetett hidridfejlesztéses módszerhez hasonlóan – folytonos mintabevittel végeztem. A stacioner jelet produkáló bevitt olymódon oldottam meg, hogy a mintabevivő fejhez a szokásosan alkalmazott huroknál nagyságrendekkel nagyobb térfogatú hurkot készítettem. Az 1/16” acélkapillárisból készült, körülbelül 2 m hosszú hurok alkalmazásával, az opitmáláshoz beállított 1,2 ml/perces térfogatáram esetén, körülbelül egy percig lehetett, ún. ál-stacioner mintabevitelt létrehozni. Ez az időtartam elegendő volt ahhoz, hogy az optimálandó paraméterek, adott tartományának egy-egy pontját megmérjem. Az optimalizáláshoz 5 ng/ml koncentrációjú többelemes oldatot használtam, amely az alábbi elemeket tartalmazta: Ag, As, Ba, Cd, Co, Cu, Ga, In, Li, Mn, Mo, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, Tl, V és Zn. Az ICP-TOFMS készülék paramétereinek – a meghatározandó elemek szempontjából kompromisszumos – optimált értékei, a **7. táblázatban** láthatók.

7. táblázat Az ICP-TOFMS készülék optimált paramétereit.

<i>Paraméter</i>	<i>Érték</i>	
<i>Plazma paraméterek</i>		
Frekvencia	40,68	MHz
Kicsatolt teljesítmény	1250	W
<i>Tömegspektrométer paraméterek</i>		
Ion lencse 1	-451	V
Ion lencse 2	-426	V
Iontükör feszültség (külső)	191	V
Iontükör feszültség (belső)	1523	V
Detektor	-2150	V
Y eltérítés	-1680	V
Einzel lencse 1	-1460	V
Einzel lencse 2	-895	V
X eltérítés	-1507	V
Integrálási idő	1	s

Az ICP-TOFMS készülék működési elvéből adódóan alkalmas akár több tucat izotóp szimultán mérésére is, így nem merül fel a FI mintabeviteli technika kapcsán, a pásztázó tömeganalizátorral rendelkező kvadrupol tömegspektrométerek esetén esetlegesen megjelenő, alábbiakban összefoglalható probléma [MYERS 1993]. Kvadrupol tömeganalizátorral egy időben csak egy m/z érték mérhető, vagyis tranziens jel adatgyűjtése során, egy adott mérési pontra jutó integrálási idő fordítottan arányos a mért izotópok számával. Ez abban az esetben igaz, ha a burkológörbe megszerkesztésére szánt pontok számát állandónak vesszük. Ha viszont az integrálási időt akarjuk minden izotóp esetében állandó értéken tartani, a burkológörbe megszerkesztésére szánt pontok számát kell csökkenteni. Ez a jelenség gyakorlatban csak nagyszámú (több tíz) m/z érték szimultán mérésekor és tranziens jelek esetén jelentkezik. Ilyenkor e jelenség a mennyiségi meghatározás során is hibát okozhat azáltal, hogy egy adott izotópra mért jelintenzitás – még azonos körülmények (pl.: mátrix stb.) esetén is – nem csupán a koncentrációtól, hanem az adatgyűjtés időpontjától is függhet.

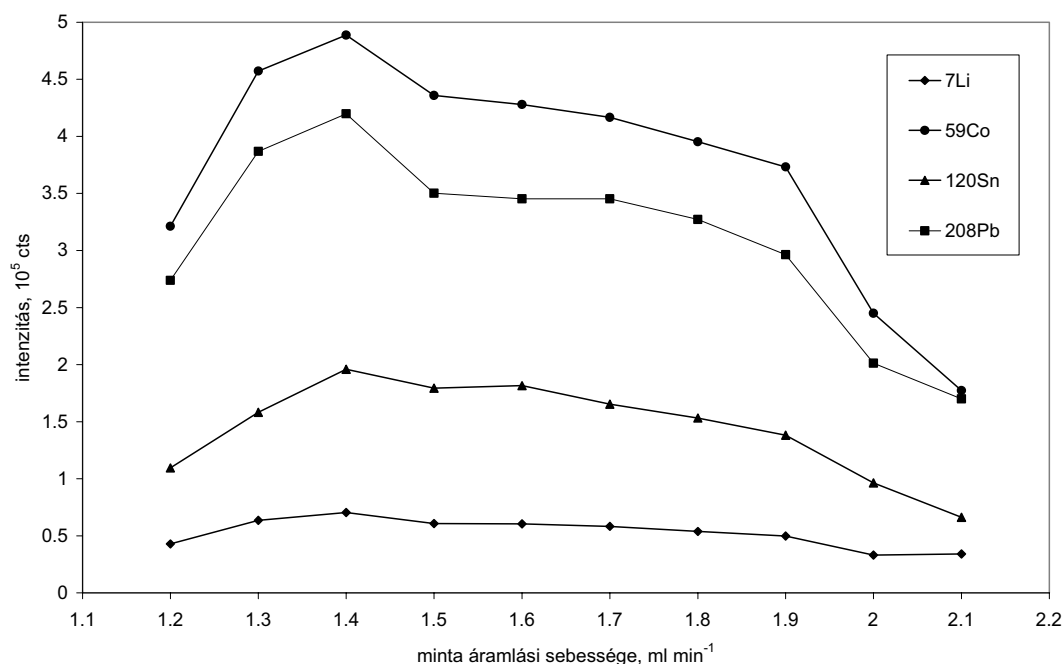
A TOF készülékekkel megvalósítható teljes tömegspektrum vizsgálat viszont azzal a hátránnyal jár, hogy a mérni nem kívánt ionok is jelet adnak, ezzel feleslegesen terhelve a detektort. E probléma oly módon küszöbölhető ki, hogy a mérni nem kívánt m/z értékekkel rendelkező ionokat – az azokhoz tartozó repülési idők ismeretében – a megfelelő pillanatban egy impulzusszerű feszültséggel eltérítjük a detektor felé irányuló pályájukról. Ezt a technikát

nevezik: keresztirányú kítaszító ion pulzusnak (transverse rejection ion pulse, TRIP) [TIAN 1999]. A fenti módszerrel elvégzett ún. ion deflektálással, jelen alkalmazásban a tömegspektrumból „kivágásra” kerültek a 12-16, 23-40 tartományba eső (a feladat szempontjából nem kiemelt fontosságú tartomány), valamint az 56 ($^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$) és a 80 ($^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}$) m/z értékek.

5.2.2 A mintabeviteli rendszer optimalizálása

5.2.2.1 Minta térfogatárama

A HPLC pumpa által áramoltatott vivőközeg ioncserélt víz volt, mintaként a korábban ismertetett többelemes oldatot használtam. Az aeroszol forrásba juttatására szolgáló gáz mennyiségét, a minta térfogatáramának optimalizálása során 1,3 l/perc éreken tartottam. Az vivőközeg és a minta beállított térfogatáramának a jelintenzitásra gyakorolt hatását, a ^7Li , ^{59}Co , ^{120}Sn , ^{208}Pb izotópokra mért jeleken vizsgáltam. Az eredményeket a **16. ábra** szemlélteti.



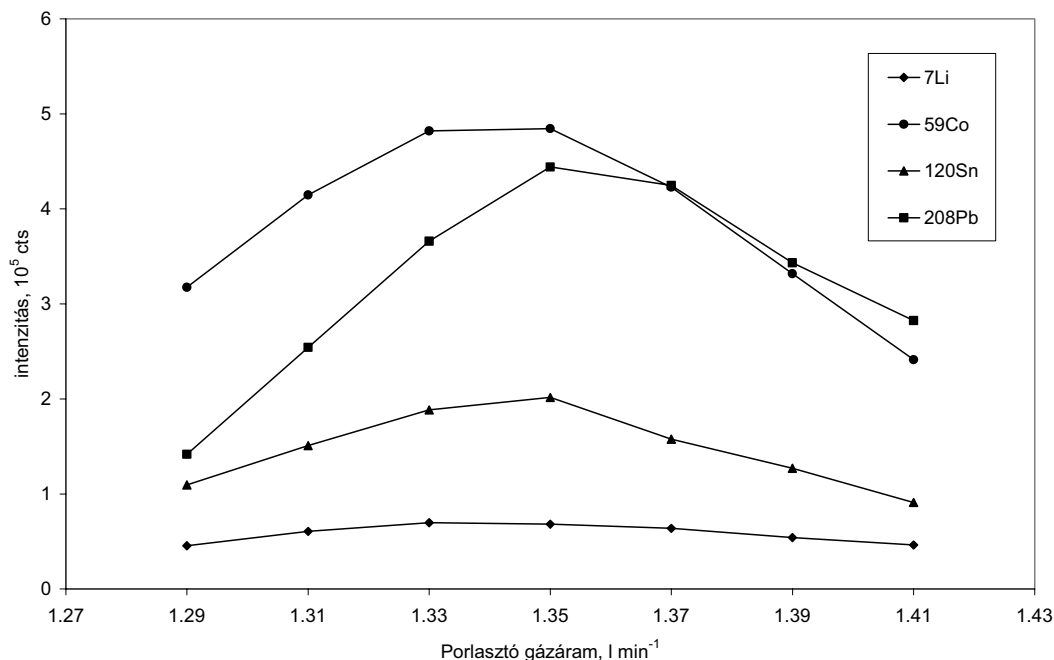
16. ábra A minta térfogatáramának hatása a ^7Li , ^{59}Co , ^{120}Sn , ^{208}Pb jelintenzitására.

A jelintenzitás értékek, mind a négy izotóp esetén, egységesen 1,4 ml/perc térfogatáramnál érték el maximumukat, így a további kísérletekhez ezt az értéket alkalmaztam. Az azonban megjegyzendő, hogy később, valódi minták vizsgálatánál a HPLC pumpa által előidézett véletlenszerű porlasztási nyomásváltozások, állandó áramlási sebesség mellett is jelentős hatással voltak a kapott jelintenzitás értékekre. A nyomás változását az alábbiakkal lehet magyarázni. A HPLC pumpa feladata az, hogy biztosítsa az állandó áramlást. Amennyiben a HHPN (20 μm

átmérőjű) porlasztófurata, mikrométeres részecskékkel részlegesen eltömődik, a pumpa csak oly módon tudja az állandó áramlást biztosítani, hogy ehhez nagyobb nyomást alkalmaz. Nagyobb nyomás esetén viszont, a HHPN által előállított aeroszol átlagos cseppátmérője csökken és így a porlasztás hatékonysága javul. A probléma csökkenthető a minták szűrésével, előtét szűrő beiktatásával, illetve a nyomás folyamatos nyomon követésével. Esetemben a nyomás 120-122 bar között volt. Amennyiben ettől az értéktől a nyomás eltérést mutatott, a porlasztót és az előtét szűrőt tisztítani kellett. A porlasztó tisztítását 1:1 hígítású salétromsavban történő főzéssel végeztem.

5.2.2.2 Az aeroszolt szállító gázáram

A HHPN porlasztáshoz nincs szükség kiegészítő porlasztógázra, a ködképzéshez szükséges energiát a szállítófolyadék kinetikus energiája szolgáltatja. A minta térfogatáramának növelésével ez az energia növelhető, ugyanakkor a – a ködkamrában elhelyezkedő – ködkonverterként szolgáló üveggömbnek ütköző folyadék mennyiségének növekedésével, illetve a nagyobb mennyiségű köd kialakulása miatt fokozódó ködkoaguláció miatt, romlik a ködképzés határfoka. Vagyis az aeroszol kihozatal maximalizálható (lásd 4.2.2.1 fejezet). A porlasztás eredményeképpen kialakuló köd forrásba juttatásához viszont, a HHPN porlasztókban is – a ködképzéstől független – gázáramra van szükség. Esetemben ez Ar gáz volt, melynek mennyiségét az ICP-MS készülék – eredetileg a porlasztógáz mennyiségének szabályozására tervezett – tömegáram szabályozójával állítottam be. A gáz térfogatáramát 1,3 – 1,4 l/min közötti tartományban változtattam, miközben a minta térfogatárama az előzőekben elvégzett optimálás alapján, 1,4 ml/perc volt. A gáz térfogatáramának optimálási eredményei a **17. ábrán** láthatók.



17. ábra Az aeroszolt szállító gázáram mennyiségének hatása a ⁷Li, ⁵⁹Co, ¹²⁰Sn, ²⁰⁸Pb jelintenzitására.

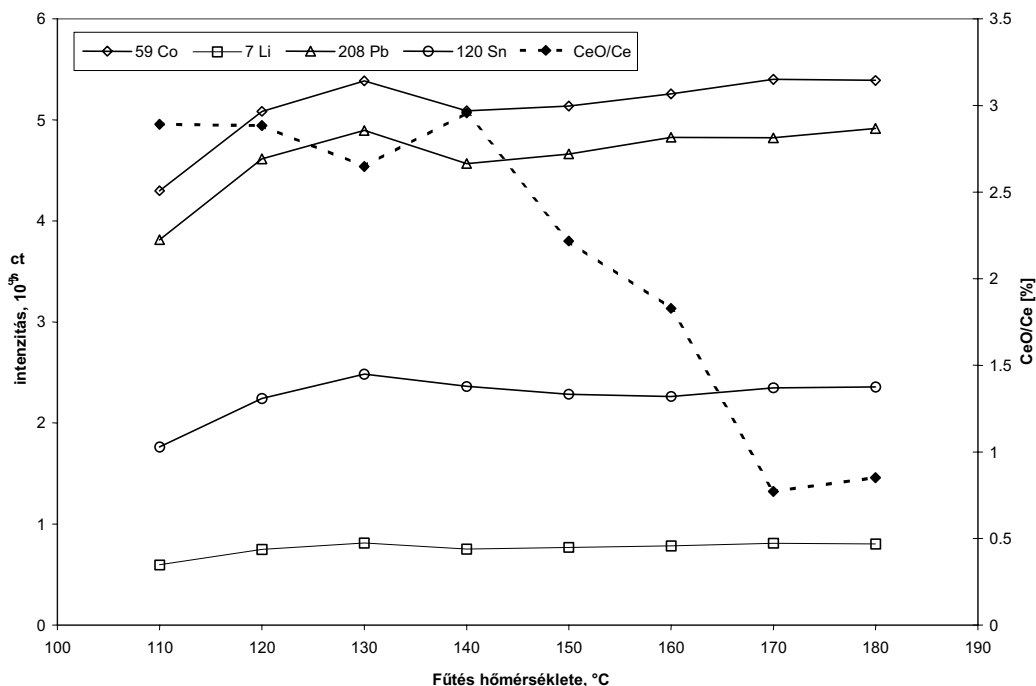
Az aeroszolt szállító gázáram optimumát több tényező is szabályozza. Ezek közül kiemelendő a ködkoaguláció jelensége, mely hatással van az aeroszolkihozatalra. Nagy folyadékáram és kis gázsebesség alkalmazása ugyanis a porlasztókamrában kedvez a ködkoagulációnak, a leváló cseppek kialakulásának, következésképpen a kisebb aeroszolkihozatalnak [BÉNI 2006]. Emellett hatással lehet az optimumértékre a mintának a plazmában létrejövő áramlási sebessége is. A beállított folyadékáramnak, illetve a ködkamra geometriájának köszönhetően, továbbá figyelembe véve, hogy az ICP-TOFMS készülékben alkalmazott torch, középső kapilláriscsövének belső átmérője 1,5 mm volt, 1,35 l/perc vivőgáz-sebesség bizonyult optimálisnak, amely a torch-ban kb. 12,5 m/s lineáris sebességnek felel meg.

5.2.2.3 Deszolvatálás

Az irodalmi részben ismertetett okok miatt, a hidraulikus nagynyomású porlasztás nagy aeroszol kihozatalt eredményező porlasztási technikának tekinthető. Az ilyen esetekben – kiváltképp plazmaforrást alkalmazó módszereknél – a plazma oldószerterhelésének csökkentése érdekében, szükségszerű a kialakuló aeroszolt a forrásba juttatás előtt valamilyen előzetes deszolvatálási eljárásnak alávetni. Jelen munkában ehhez a művelethez egy kétlépcsős (fűtő- és hűtőegységből álló) deszolvatálót alkalmaztam. A berendezés jellemzőinek ismertetése, az *Anyag és módszer* fejezetben található.

A plazma jelentős oldószerterhelése esetén az ionizáció hatásfoka romlik, melynek következtében jelintenzitás csökkenés tapasztalható. A deszolvatáció paramétereinek optimalálása során tehát, a maximális jel/zaj arány elérése jó indikátora lehet annak, hogy deszolvatációs folyamat optimális paramétereit megtaláltuk. Ugyanakkor, azonos (i) plazmateljesítmény, (ii) vivőgáz-áram valamint a (iii) plazmatalptól mért mintavételi távolság esetén, leginkább a plazmába jutó víz mennyisége az a paraméter, amely meghatározza a tömegspektrométerbe jutó, nehezen disszociáló oxidok (MO^+) mennyiségét. Ezért a deszolvatáció paramétereinek optimalálásakor – a maximális jel/zaj viszonyra való törekvés mellett – célszerű, a nem disszociált oxidok arányát is nyomon követni. Az ICP-MS technikák esetében ezt általánosan a CeO^+/Ce^+ arány monitorozásával történik, hiszen a Ce-O kötés viszonylag nagyenergiájú, ezért a CeO nehezen disszociáló oxidnak tekinthető. (A Ce-O kötés felbomlása, gázfázisú molekula esetén, 298 K hőmérsékleten: 795 kJ/mol entalpiaváltozással jár [WINTER 2006].)

A deszolvatáció optimalálása során mind az elsőként végrehajtott fűtési-, mind az ezt követő hűtési művelet hőmérsékletét változtattam. Ezek hatását a ^7Li , ^{59}Co , ^{120}Sn és a ^{208}Pb izotópok, valamint a 156/140 m/z érték ($^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}^+/\text{Ce}^+$) folytonos mintabevitelnél történő, egyidejű monitorozásával végeztem. Az deszolvatáció optimalását megelőző kísérletekben a deszolvatáló berendezés hűtőegysége 0 °C, míg fűtőegysége 160 °C hőmérsékleten üzemelt. Az optimalálás során elsőként a hűtés hőmérsékletét +5 és –10 °C közötti tartományban változtattam, miközben a fűtőegység hőmérsékletét 160 °C-on hagytam. A vizsgált tartományban jelentős jel/zaj arány változás nem volt tapasztalható, ezért a továbbiakban a hűtőegység hőmérsékletét –5 °C-ra állítottam. Ezt követően a berendezés fűtőegységének hőmérsékletét 110 és 180 °C között változtattam. Az fűtésnek a kiválasztott izotópok jelintenzitására gyakorolt hatását, illetve ezzel egyidejűleg a CeO/Ce arány alakulását a **18. ábra** szemlélteti.

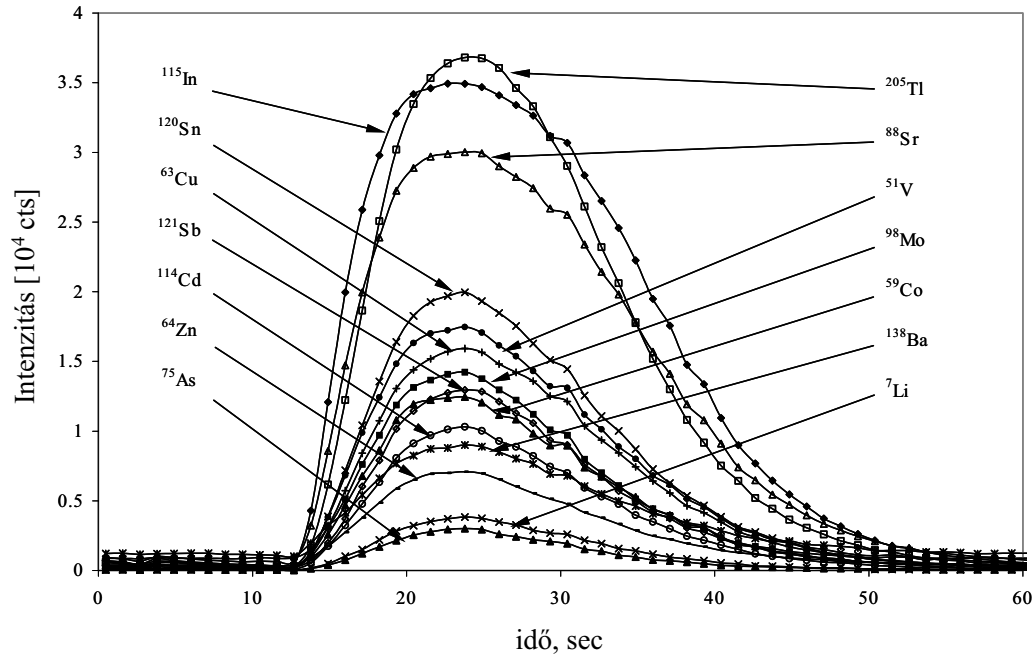


18. ábra deszolvatáló berendezés fűtőegységén beállított hőmérséklet Li, Co, Pb és Sn jelintenzitására és a CeO/Se arányra gyakorolt hatása (az oldatok 5 ng/ml koncentrációban tartalmazták a vizsgált elemeket).

A fűtőegység 150 °C-os hőmérsékleténél a vizsgált izotópokra mért intenzitásértékek egy platót értek el, és e hőmérséklet fölött már nem tapasztalható számottevő javulás. A CeO/Ce arány azonban 140 °C fölött jelentős csökkenést mutat, amely 170 °C körül éri el minimumát. Más izotópoknál és oxidoknál ez a hőmérséklet ugyan eltérő lehet, de ettől függetlenül, az iménti módszer alkalmas a rendszer kompromisszumos optimalására. A fenti eredmények alapján tehát, jelen alkalmazásban optimális fűtési hőmérsékletnek 170 °C-ot választottam és a további kísérletek során ezt a beállítást alkalmaztam.

5.2.3 A kidolgozott módszer analitikai jellemzői

A kidolgozott módszer tranziens módban történő alkalmazásakor 200 µl térfogatú PEEK műanyagból házilag készített mintahurkot alkalmaztam. Ily módon végrehajtott mintabevitel és a korábban ismertetett optimált paraméter beállításokkal mért tipikus jelek láthatók a **19. ábrán**.



19. ábra FI-HHPN-ICPTOFMS rendszeren 5 ng/ml koncentrációjú többelemes oldat injektálásakor kapott tranziens jelek

A 19. ábrán látható, hogy a kidolgozott módszerrel kevesebb mint egy perc alatt elvégezhető a mérés, valamint az, hogy a csúcs lefutását követően az alapvonal visszatér a kezdeti értékekhez, azaz memóriahatás nem tapasztalható.

5.2.3.1 Kimutatási határok és precizitás

A kidolgozott módszer kimutatási határainak és precizitásértékeinek meghatározását diszkrét (flow injection, FI) mintabevittel és 200 µl-es mintahurokkal végeztem. A vizsgálatokhoz különböző koncentrációjú többelemes vizes oldatokat használtam, amelyek az alábbi elemeket tartalmazták: Ag, As, Ba, Cd, Co, Cu, Ga, In, Li, Mn, Mo, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, Tl, V és Zn. Analitikai jelként a csúcs alatti területeket tekintettem. A jelen módszer kimutatási határ- és precizitásértékeit, valamint az előző fejezetben tárgyalt FI-HG-ICP-TOFMS rendszerrel elért, továbbá két hasonló FI-ICP-TOFMS kapcsolással mért és irodalomból átvett kimutatási határait a 8. táblázat foglalja össze.

8. táblázat Különböző FI mintabeviteli módszerekkel elérhető kimutatási határok összehasonlítása ICP-TOFMS detektálás esetén. A FI-HHPN-ICP-TOFMS és az FI-HG-ICP-TOFMS rendszerekre vonatkozó értékek jelen disszertációban közölt munkák eredményei, míg az FI-EcHG-ICP-TOFMS, valamint az FI-ICP-TOFMS rendszerekre vonatkozó értékek irodalmi adatok. Lásd: [BINGS 2003] és [CENTINEO 2000].

	FI-HHPN-ICP-TOFMS		FI-HG-ICP-TOFMS	FI-EcHG-ICP-TOFMS	FI-ICP-TOFMS
	LoD (ng/ml) 200 µl minta	RSD% (10 ng/ml) (n=5)	LoD (ng/ml) 250 µl minta	LoD (ng/ml) 200 µl minta	LoD (ng/ml) 100 µl minta
¹⁰⁷ Ag	0,10	1,3			
⁷⁵ As	0,06	2,5	0,19	0,07	0,5
¹³⁸ Ba	3,75	5,4			
¹¹⁴ Cd	0,03	1,3			
⁵⁹ Co	0,13	3,2			
⁶³ Cu	1,10	6,5			
⁶⁹ Ga	0,02	1,3			
¹¹⁵ In	0,01	1,0			
⁷ Li	0,02	1,8			
⁵⁵ Mn	1,18	9,6			
⁹⁸ Mo	0,56	3,9			
²⁰⁸ Pb	0,90	3,7			
¹²¹ Sb	0,03	1,8	0,09	0,2	0,3
⁷⁷ Se	0,47	2,2			
⁷⁸ Se	3,40	0,5			18,8
¹²⁰ Sn	0,07	2,0	0,54		0,3
⁸⁸ Sr	0,02	1,0			
²⁰⁵ Tl	0,01	1,3			
⁵¹ V	0,13	3,4			
⁶⁴ Zn	0,80	3,9			

A **8. táblázat** számai alapján látható, hogy meglepő módon jelen rendszerrel minden hidridképző elem esetében, a korábban bemutatott FI-HG-ICP-TOFMS módszerrel elérhető kimutatási határoknál jobb értékeket lehetett elérni. Mindemellett e módszer több elem szimultán meghatározására képes, mint a hidridképzést alkalmazó. Ugyanakkor meg kell említeni két hátrányát is.

A kialakított rendszer egyik gyakorlati szempontból lényeges hátránya, hogy a HHPN porlasztóban alkalmazott 20 µm átmérőjű porlasztófurat, valódi minták mérésekor gyakran eltömődött. A HHPN elé, a rendszerbe iktatott előszűrő alkalmazásával e jelenség valamelyest csökkenthető volt. Ugyanakkor az áramlást biztosító HPLC pumpa nyomásának folyamatos nyomon követése még ekkor is szükségszerű volt annak érdekében, hogy – a **5.2.2.1 fejezetben** már említett – részleges eltömődés okozta nyomásnövekedésből adódó intenzitásváltozást elkerülhessük.

A rendszer másik gyakorlati hátrányaként kell megemlíteni, az alkalmazott fém alkatrészekből történő kioldódás okozta szennyeződéseket. A vizsgált elemek közül példaként említhető a Cu, Mn és Pb mérése során tapasztalt probléma. Ennek oka lehet az injektor ill. a porlasztó – a mintával kontaktusba kerülő – fém alkatrészei által okozott szennyezés, amely teljes egészében fémmentes kiegészítőkkal, valószínűleg kiküszöbölhető.

Az ismételhetséget 10 ng/ml koncentrációjú többelemes törzsoldat öt egymást követő injektálásából számoltam és a tranziens jelek területeit vettem alapul a kiértékeléskor. Az eredmények 0,5-9,6 % között változnak, ugyanakkor az elemek többségénél 1-3 % közötti RSD értékeket kaptam. A módszer lineáris tartománya ion számlálási módban (ion counting mode) 4 nagyságrendnyi volt, amely az analóg módot is használva, szükség esetén tovább növelhető.

5.2.3.2 Hiteles anyagminták mérése

A kidolgozott módszer valódi minták mérésére való alkalmasságát hiteles anyagminták vizsgálatával végeztem. Ehhez három különböző mátrixszal rendelkező biológiai mintát választottam. Ezek a következők voltak: TORT-2 homár hepatopankreász (NRC, Kanada), BCR-422 tőkehal izom (IRMM, Belgium) és IAEA MA-B-3/TM hal őrlemény (IAEA, Ausztria). A minták előkészítését, az *Anyag és módszer* fejezetben leírt teflonbombás feltárással végeztem. A roncsolásokat három ismétléssel végeztem. A feltárást végeztével a roncsolmányt 10 ill. 100 ml végtérfogatra töltöttem (lásd: **9. táblázat**). A mennyiségi meghatározás külső kalibrációval történt. A validálás során csak tíz elemet tudtam vizsgálni, mivel az alkalmazott hiteles anyagminták bizonylataiban csak bizonyos elemek szerepeltek. Az eredmények a **9. táblázatban** találhatóak.

9. táblázat Hiteles anyagminták mérési eredményei FI-HHPN-ICP-TOFMS rendszeren Az értékek mg/kg mértékegységben vannak megadva. A mért értékek bizonytalanságértékei, a három párhuzamos roncsolás alapján kapott átlagok szórásai.

	TORT-2		BCR 422		IAEA MA-B-3/TM	
	Homár hepatopankreáz (Lobster Hepatopancreas)		Tőkehal izom (Cod Muscle)		Hal őrlemény (Fish homogenate)	
	mért érték	hiteles érték	mért érték	hiteles érték	mért érték	hiteles érték
As	27,2 ± 5,4	21,6 ± 1,8	33,9 ± 2,4	21,1 ± 0,5	3,4 ± 1,6	2,11 (1,42-2,51)
Cd	24,0 ± 2,6	26,7 ± 0,6	0,02 + 0,004 ^b	0,017 ± 0,002	1,6 ± 0,4	n.h.
Co	0,64 ± 0,03	0,51 ± 0,09	0,3 ± 0,03	n.h. ^a	0,3 ± 0,09	n.h.
Cu	109 ± 5,1	106 ± 10	1,11 + 0,06 ^b	1,05 ± 0,07	3,64 ± 0,19	3,08 (2,85-3,57)
Li	0,7 ± 1,3	2,5 ± 0,19	1,7 ± 1,5	n.h.	0,5 ± 0,4	n.h.
Mn	23,3 ± 1,6	13,6 ± 1,2	0,63 + 0,13 ^b	0,543 ± 0,028	4,2 ± 1,38	2,62 (2,22-3,03)
Mo	0,3 ± 0,1	0,95 ± 0,1	0,6 ± 0,1	n.h.	1,2 ± 0,08	n.h.
Pb	0,41 + 0,07 ^b	0,35 ± 0,13	0,12 + 0,03 ^b	0,085 ± 0,01	5,2 ± 0,9	4,62 (3,85-5,13)
Sr	45,4 ± 3,3	45,2 ± 1,9	3,4 ± 1,1	n.h.	32,4 ± 0,2	29,9 (24,9-37,9)
Zn	179 ± 12	180 ± 6,0	21,9 ± 4,5	19,6 ± 0,5	108 ± 8,8	109,2 (106,4-110,9)

a: nem hitelesített

b: 50-szeres hígításban mért

Az eredmények alapján elmondható, hogy a hiteles anyagminták mérése során kapott eredmények általában megfelelnek a bizonylatokban szereplő értékeknek. Ugyanakkor néhány esetben az eltérések már nem tekinthetők elfogadhatóknak. Mangán esetén ez valószínűleg a korábban már említett fém alkatrészekből történő kioldódással magyarázható, míg molibdénél ugyanez vagy a salétromsavas közegben fellépő stabilitási okokra, vagy a nem teljes feltárással vezethető vissza. Arzén értékénél a fölmérést pedig, valószínűleg az ⁴⁰Ar³⁵Cl molekulaion zavarásra okozhatta.

5.2.4 A HHPN-ICP-TOFMS rendszer eredményeinek összefoglalása

A kidolgozott módszer alkalmasnak bizonyult Ag, As, Ba, Bi, Cd, Co, Cu, Ga, In, Li, Mn, Mo, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, Tl, V és Zn szimultán mérésére. A módszer az alkalmazott diszkrét

mintabevitelnek köszönhetően, lehetővé teszi 1 perc alatt akár 19 elem mérését is. A mérésekhez mindössze 200 µl minta roncsolmány szükséges. A mintabeviteli eszközökben alkalmazott nagyfelületű üvegeszközök ellenére (deszolvató berendezésben található üvegcsövek) a mérések memóriaeffektus nélkül kivitelezhetők. A módszer alkalmazásakor mátrixhatással nem kell számolni, így a mennyiségi elemzés külső kalibrációval is megvalósítható. A felhasznált kis mintamennyiségeknek köszönhetően az ICP-MS készülék kónuszainak szennyeződése, illetve detektorának terhelése csökkenthető.

Az optimált beállításokkal a módszer alkalmasnak bizonyult, bonyolult mátrixszal rendelkező állati szövetek többelemes elemanalízisére. A vizsgált hiteles anyagminták bizonylataiban feltüntetett értékek Mo, Mn és As kivételével, minden esetben visszamérhetők voltak.

5.3 Kelát-származékképzést alkalmazó SPME mintabeviteli technika elemanalitikai alkalmazása króm meghatározására

Az ICP-MS technika elterjedésével az elemanalitikai mérésekkel kapcsolatos problémák egy része csökkent ugyan (kimutatási határ, stb.), azonban számos egyéb, új probléma jelent meg. Általánosságban elmondható, hogy a 80-as m/z érték alatti izotópok mérése során a legtöbb esetben számolni kell valamiféle zavaró hatással. Különösen hangsúlyosan jelentkeznek e zavaró hatások összetett mátrixszal rendelkező minták esetén kiváltképp akkor, ha a mérendő komponens kis koncentrációban van jelen. Munkám során, e problémák egy konkrét – az iménti jellemzőket együttesen hordozó – feladat kapcsán merültek fel. Dolgozatom e fejezetében, az említett problémák kiküszöbölésére kifejlesztett módszert ismertetem.

A feladatot jelen esetben is az elemanalitikai mérőműszer mintabeviteli részének fejlesztésével szándékoztam megoldani, melynek során az alábbi elképzelés alkalmazhatóságát vizsgáltam. Származékképzést követő gázfázisú mintabevitelt alkalmazva, a mérendő komponens a mátrixtól elválasztható, így a mátrix eredetű zavaró hatást okozó komponensek valamint a nagy sótartalmú minta nem kerül a forrásba. A kis koncentráció okozta problémát pedig dúsítás alkalmazásával kívántam megoldani.

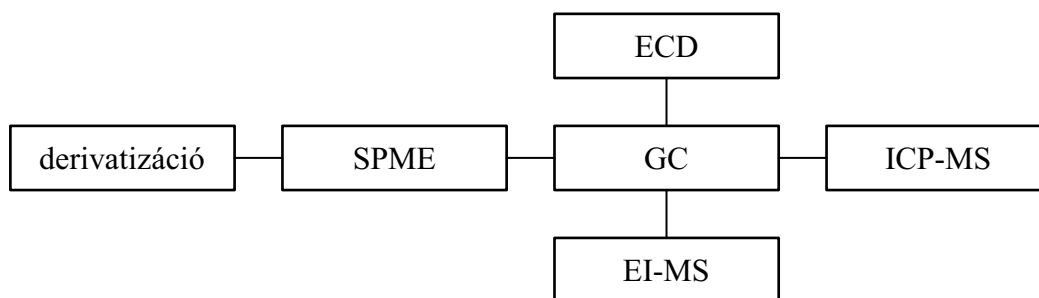
A származékképzéshez a szervesetlen gázkromatográfiában régóta alkalmazott β -diketonát kelátképző reagenst választottam, melynek előnyeit az irodalmi részben már tárgyaltam. A vizsgálatok során arra kerestem megoldást, hogy a fenti módon tervezett mintabeviteli eljáráshoz alkalmazható-e az SPME, mint integrált extrakciós, dúsítási és mintabejuttatási technika, és ha igen, milyen körülmények között, továbbá hogy ez az eljárás milyen módon harmonizálható az ICP-MS detektálással kapcsolt rendszerben.

5.3.1 A módszerfejlesztés folyamata

A tervezett ICP-MS detektálást és SPME mintabevitelt alkalmazó módszer kidolgozása előtt, elsőként meg kellett határozni a módszerfejlesztés különböző folyamatait és azok sorrendiségét. Ezt az indokolja, hogy az ilyen típusú mintabevitelt alkalmazó módszereknél, a meghatározandó komponens forrásba jutását megelőzően végre kell hajtani a (i) derivatizációs reakciót, majd az azt követő (ii) extrakciót, végül a meghatározandó komponens egy (iii) kromatográfiás rendszeren keresztül jut a spektrometriás készülék forrásába. Azaz a teljes mérőrendszer csak akkor képes jelet szolgáltatni, ha mind a derivatizáció, mind az extrakció továbbá a kromatográfiás bevitel, együttesen megfelelően működik. Az egyes részfolyamatok vizsgálata és optimalítása azonban csak akkor végezhető el megfelelően, ha a többi részfolyamat

(egység) olyan paraméterekkel működik, amelyek a teljes rendszert alkalmassá teszik arra, hogy megbízható jelet szolgáltatson.

A fenti problémakört úgy hidaltam át, hogy a fejlesztés folyamatát több önálló lépésre bontottam. Minden egyes lépéshez olyan mérőrendszert alkalmaztam, amely egyrészt (i) alkalmas a kiválasztott egység paramétereinek vizsgálatára és (ii) e rendszeren kapott paraméterértékek adaptálhatók a végső SPME-GC-ICP-MS rendszerre, ugyanakkor (iii) az optimaláláshoz használt mérőrendszer nem tartalmaz nem optimált részegységeket. Az teljes módszerfejlesztési eljárás során alkalmazott mérőrendszerek egyesített áttekintő modelljét szemlélteti a **20. ábra**.



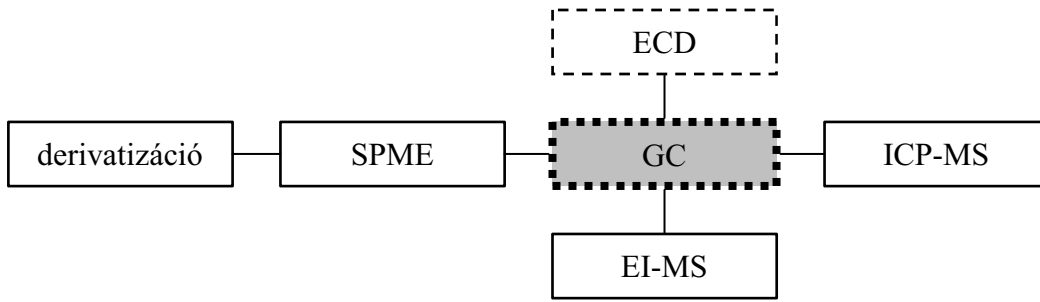
20. ábra Az SPME-GC-ICP-MS módszer fejlesztése során alkalmazott eljárások és berendezések, valamint azok kapcsolatának modellezése.

A módszerfejlesztés fő lépései a következők voltak:

1. lépés

A korábbi szerves GC irodalomra alapozva (lásd: **2.5.3 fejezet**) egy hagyományos gázkromatográfiás mérőrendszert állítottam össze (GC-ECD), amely az SPME extrakciós, illetve a derivatizációs optimalálásokhoz alkalmazható mérőeszközként szolgál, illetve alkalmas a derivatizált komplex kromatográfiás tulajdonságainak vizsgálatára. A **20. ábrán** közölt teljes rendszerből ebben a módszerfejlesztési lépésben szerephez jutott egységek és folyamatok, a **21. ábrán** láthatók. E lépés során nyert eredmények pedig alább, a **4.3.2 fejezetben** olvashatók.

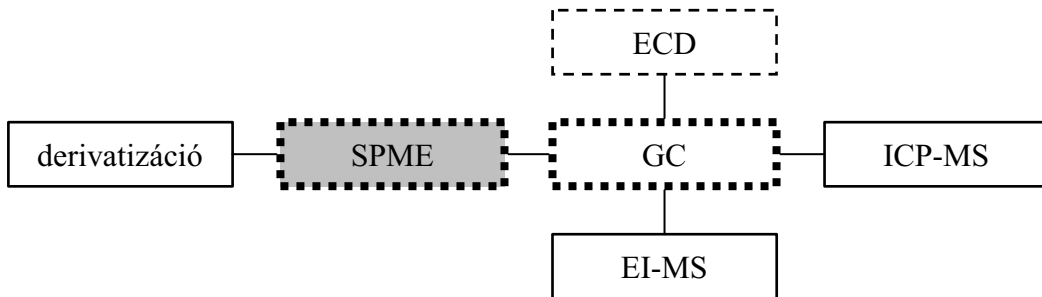
(A 21-24. ábrákon szaggatott vonallal kereteztem az adott lépés során szerepet kapott elemeket és szürkével satíroztam az adott lépésben éppen vizsgált/optimált egységet. Vastag kerettel azokat az elemeket emeltem ki, amelyek működése vagy az adott lépés, vagy korábbi lépések eredményeképpen optimáltnak tekinthető.)



21. ábra A módszerfejlesztés első lépésében szerepet kapott egységek és folyamatok.

2. lépés

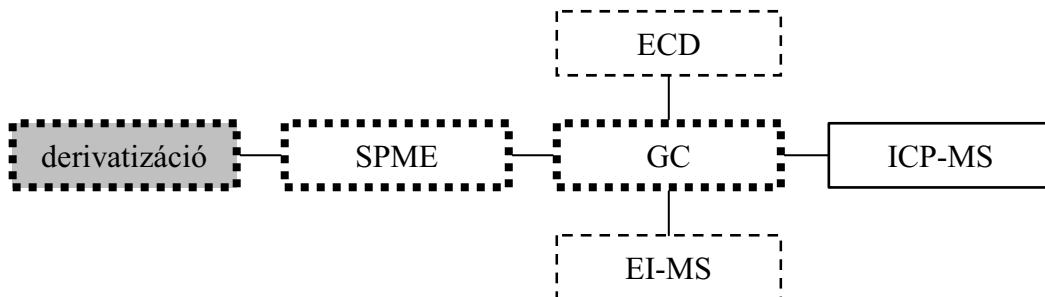
Az optimált GC-ECD rendszert alkalmazva, optimáltam az SPME extrakciós technikát és a mintabevitel körülményeit, melyhez előre derivatizált standardot alkalmaztam. E lépés eredményeit a **4.3.3 fejezetben** mutatom be, a folyamatokat pedig a **22. ábra** szemlélteti.



22. ábra A módszerfejlesztés második lépésében szerepet kapott egységek és folyamatok.

3. lépés

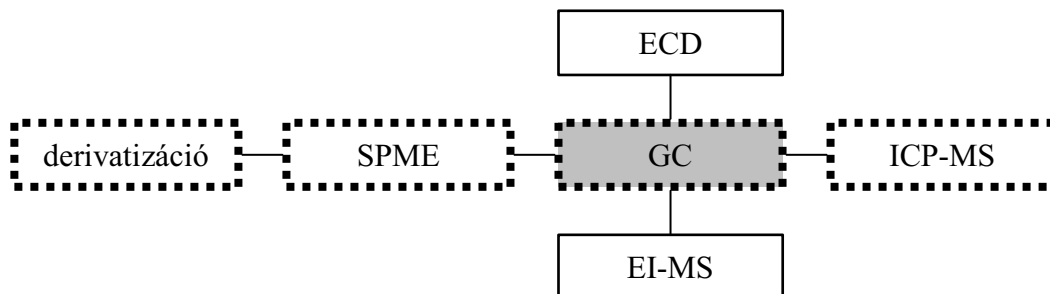
Az extrakciós folyamat optimális körülményeinek ismeretében vizsgáltam az egyfázisú derivatizáció alkalmazhatóságát, melynek eredményeit a **4.3.4 fejezetben** ismertetem. Ezt követően optimáltam a derivatizációs eljárást (eredmények: **4.3.5 fejezet**). A módszerfejlesztés 3. lépésében szerephez jutott egységeket és folyamatokat, a **23. ábra** szemlélteti.



23. ábra A módszerfejlesztés harmadik lépésében szerepet kapott egységek és folyamatok.

4. lépés

Ebben a lépésben a kidolgozott integrált extrakciós-dúsítási-mintabeviteli technikát ICP-MS detektálással alkalmaztam. Az eredményeket a **4.3.7 fejezetben** közlöm. A módszerfejlesztés 4. lépésében szerephez jutott egységeket és folyamatokat a **24. ábra** szemlélteti.



24. ábra A módszerfejlesztés negyedik lépésében szerepet kapott egységek és folyamatok.

5. lépés

Végül a kidolgozott és optimált SPME-GC-ICP-MS módszert, hiteles anyagminta mérésével validáltam tengervíz krómtartalmának meghatározására. Az eredményeket a **4.3.8 fejezet** tartalmazza.

5.3.2 Gázkromatográfiás módszer

A derivatizációs eljárásaként kelátképzést alkalmazó szerves GC módszereknél, a különböző β -diketonát vegyületekkel végrehajtott vizes fázisú származékképzési reakcióban keletkező apoláris komplexeket, korábbi módszereknél folyadék-folyadék extrakcióval, valamilyen szerves oldószerbe rázzák át. Az oldószer fázisban található derivatizált komponensek – esetleges oldószer bepárlás után – gázkromatográfiás elválasztást követően, hagyományos GC detektorokat alkalmazva mérhetők (lásd: *Irodalmi áttekintés* rész és az ott hivatkozott irodalmak).

Kísérleteim során, a derivatizációhoz – a kialakuló komplex illékonyági sajátságait is szem előtt tartva – mindvégig az ilyen célra leggyakrabban alkalmazott fluorozott β -diketonát vegyületet, az 1,1,1-trifluoro-2,4-pentándiont, más néven trifluoro-acetil-acetonátot alkalmaztam, melynek jellegzetességeit az *Irodalmi áttekintés* fejezetben már ismertettem. Króm esetén, a kialakuló komplex, a Cr-trisz[1,1,1-trifluoro-2,4-pentándion] (röviden: Cr(TFA)₃) kilenc fluor atomot tartalmaz. A komplexnek ezt a tulajdonságát kihasználva, a kialakítandó hagyományos gázkromatográfiás módszerhez detektorként ECD-t választottam.

A vizsgálandó Cr(TFA)₃ komplex kromatográfiás jellemzőinek vizsgálatához, kristályos Cr(TFA)₃ vegyületből (Sigma-Aldrich) készült, toluolban feloldott, ismert koncentrációjú

oldatokat használtam. A kidolgozott kromatográfiás módszer paramétereit a **10. táblázat** foglalja össze.

10. táblázat Az alkalmazott GC-ECD rendszer paramétereit

<i>Paraméter</i>	<i>Érték</i>
Injektor port hőmérséklet	250 °C
Split/splitless beállítás*	0,5-1,5 percig: 1:20
Detektorhőmérséklet	320 °C
Vivőgáz	He, 1,5 ml/perc
Fűtési program	80 °C (3 perc) 5°C/perc 160 °C-ig 25°C/perc 270 °C-ig (1 perc)

* Csak toluol injektálásnál. SPME esetén csak splitless.

A kidolgozott kromatográfiás elválasztást alkalmazva 24,4 perces futás idő alatt lehetett a mérni kívánt Cr(TFA)₃ komplexet, az ECD detektorral szintén jelet szolgáltató egyéb, ismeretlen komponensektől elválasztani. A nagymértékű elválasztást eredményező program alkalmazásakor egymástól elkülönülve eluálódott a Cr(TFA)₃ komplex *transz* és *cisz* izomerje. Ez eredetileg nem volt célja a kromatográfiás módszerfejlesztésnek, csupán az egyéb szennyező komponensektől történő elválasztásra kidolgozott program velejárájaként jelentkezett. A továbbiakban – ha külön nem teszek róla említést – a két izomer által szolgáltatott jelek eredőjét tekintem a Cr(TFA)₃ komplex jelének. Egy µl injektálási térfogatokat alkalmazva, különböző 0-10 ng közötti mennyiségű Cr(TFA)₃ komplexet tartalmazó toluollal végzett vizsgálatok alapján, a válaszjelek $R^2 < 0,99$ regressziós együtthatóval jellemezhető lineáris függvénykapcsolatot mutattak, és az abszolút kimutatási határ 0,04 pg értéknek adódott (mint Cr). A kapott lineáris összefüggés és a jó kimutatási határ igazolja, hogy a vizsgált komponens kvantitatív módon eluálódik és a kromatográfia során nem degradálódik, azaz a kidolgozott rendszer alkalmas a feladatra.

5.3.3 SPME extrakció optimalizálása

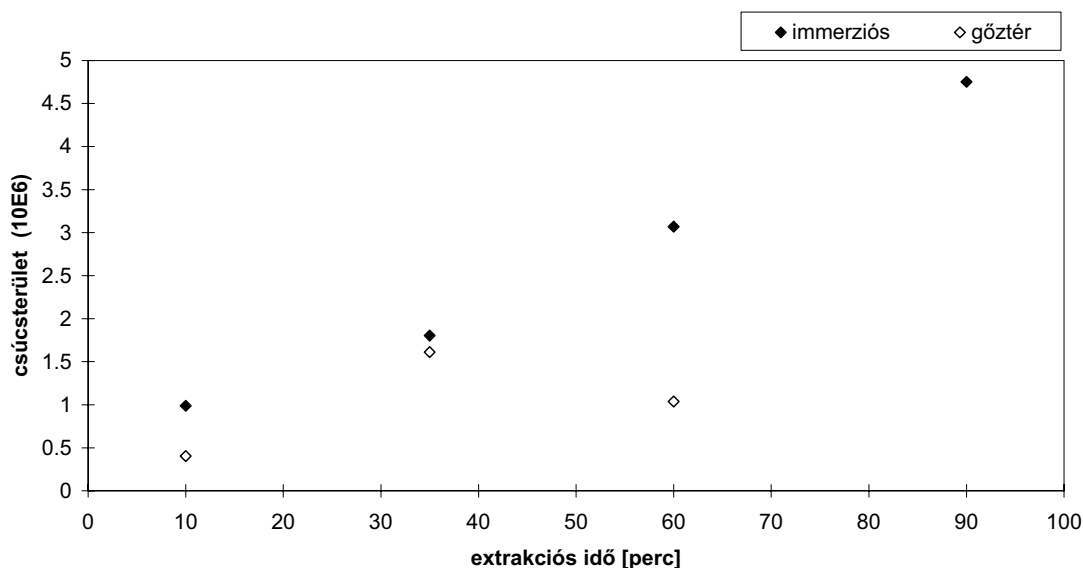
Az SPME extrakció kinetikájának vizsgálatához, 25 ml térfogatú edénybe, 10 ml 1 ng/ml koncentrációjú (mint Cr) standard Cr(TFA)₃ komplexből készült oldatot töltöttem. A MeOH tartalmú Cr(TFA)₃ standard törzsoldat miatt, az alkalmazott 10 ml vizes oldat MeOH tartalma végtérfogatra tekintve 0,5% (v/v) volt. Az extrakció előtt az edénybe egy PTFE bevonatú mágneses keverőt helyeztem, majd – az irodalomban szereplő adatok alapján [LOVETT 1976] – kémhatását pH = 5,2 értékre állítottam, 200 µl, 1 M Na-acetát oldatból (Fisher Chemicals) és ecetsavból készült pufferrel. Az edényt ezt követően egy belülről PTFE bevonatú szeptumot

tartalmazó csavaros kupakkal lezártam és szobahőmérsékleten, kevertetés mellett végeztem az extrakciót. Az extrakciót követően, a szálban oldott komponenseket a GC fűtött injektorában deszorpcióval távolítottam el. A 3 perces hődeszorpció után, az exponátlan szál újbóli mérésekor nem tapasztaltam memóriaeffektust.

Elsőként 700 rpm fordulaton, erőteljesen kevertetett rendszerben, gőztérből végeztem az extrakciót 10-60 perc közötti időintervallumot vizsgálva. Ily módon elfogadhatatlanul nagy bizonytalansággal rendelkező adatokat nyertem, melyek mindezek mellett 40 percnél hosszabb extrakciós időt követően, csökkenő tendenciát mutattak. A jelenség valószínűleg a $\text{Cr}(\text{TFA})_3$ komplex gőztérbe történő nagyon lassú migrációjával hozható összefüggésbe. Mindezeket túl, a szobahőmérsékleten végzett gőztér extrakciónak, az adott körülmények közötti nem megfelelőségét látszanak igazolni az alábbiak is.

A fluorozott diketonát komplexeket, így például a $\text{Cr}(\text{TFA})_3$ komplexet is, legtöbbször az illékony komponensek közé sorolják [MOSHIER 1965]. Általános szabályként elmondható, ha egy adott komponens gőznyomása – a legtöbb állófázis tűrőképessége miatt, a gázkromatográfias gyakorlatban felső hőmérsékletetként megszabott hőmérsékleten (pl.: 250 °C) – meghaladja a 0,1 Hgmm értéket, akkor kellően illékonynak tekinthető GC meghatározáshoz [UDEN 1977]. E munkának nem volt célja, hogy meghatározzam a $\text{Cr}(\text{TFA})_3$ komplex 250 °C-on jelentkező gőznyomását, ugyanakkor e komponens minden bizonnyal kielégíti e feltételeket, hiszen 140-160 °C körüli kolonnater-hőmérsékletnél eluálódott. Mindezek mellett, meg kell azt is említeni, hogy alacsonyabb hőmérsékleten a $\text{Cr}(\text{TFA})_3$ komplex gőznyomása rohamosan lecsökken. (A vegyület előállítójának adatai alapján, 100 °C hőmérsékletnél, mindössze 0,001 Hgmm.) Valószínűleg ez lehet az oka annak, hogy a $\text{Cr}(\text{TFA})_3$ komplex bár gázkromatográfias meghatározásra alkalmas, szobahőmérsékleten végrehajtott, gőztérből történő SPME mintavételre nem.

Ezt követően direkt, vagy más néven immerziós mintavétel alkalmazhatóságát vizsgáltam. Ekkor a keverés intenzitását, kb. percenként 50 fordulatra csökkentettem. Immerziós extrakció esetén, a mérések ismételhősége kielégítő volt és az extrakciós idő növelésével a jelintenzitások monoton nőttek. Az egyensúlyi állapotot (vagy másképpen az SPME szálban adott körülmények között kialakuló maximális koncentrációt) a rendszer még 100 perc extrakció után sem érte el. A kinetikai vizsgálatok eredményét szemlélteti a **25. ábra**.



25. ábra A $\text{Cr}(\text{TFA})_3$ komplex gőztér illetve folyadékfázisból végrehajtott SPME extrakciójának kinetikai vizsgálata.

Mivel az SPME technika nem ún. kimerítő extrakciót valósít meg, ezért nem szükséges a műveletet az egyensúlyi állapotot beálltáig végezni. Ezek alapján, a további kísérletek során önkényesen 25 perc extrakciós időt alkalmaztam. Ez lehetővé tette a feladat szempontjából elegendő mennyiségű mérendő komponens kivonását, továbbá az extrakció ideje így jól összehangolhatóvá vált a GC program ciklusidejével, melynek következtében a teljes analízishez szükséges idő lerövidült.

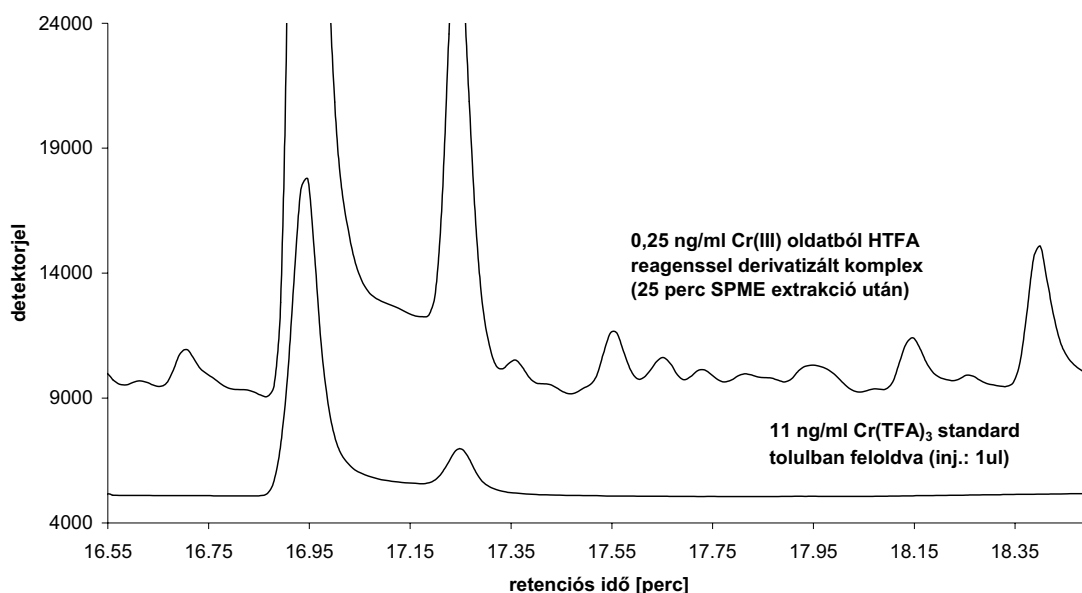
5.3.4 A derivatizáció

A vizes fázisban, oldott állapotban lévő króm derivatizációjához 1,1,1-trifluoro-2,4-pentándion (más néven trifluoro-acetil-acetonát, mely vegyület protonált formájának rövidítése: HTFA) *purum* tisztasági fokozatú (Sigma-Aldrich) kelátképző reagenst használtam. Ezzel a vegyülettel végzett derivatizáció vizes fázisban lejátszódó reakciónak tekinthető, ugyanakkor a HTFA reagens vízdoldhatósága korlátozott. Ezt a problémát a korábbi szerves gázkromatográfiás alkalmazásoknál úgy hidalták át, hogy a HTFA reagenst abban szerves fázisban oldották fel előre, melyet a kialakuló apoláros komplex kivonása céljából amúgy is a rendszerhez adtak. Az oldószermentes SPME eljárásnál azonban, a szerves fázist alkalmazó folyadék-folyadék extrakciós lépés elmarad, így a HTFA reagens rendszerbe juttatásához más eljárást kellett találnom.

A HTFA reagens törzsoldatának elkészítéséhez oldószereként metanolt választottam. A vizes oldathoz ezt a törzsoldatot adagolva, megőrizhető volt a rendszer egyfázisú jellege. E módszer alkalmazásakor viszont szem előtt kell tartani az alábbiakat. A rendszerhez adagolt metanol, SPME eljárás esetében módosítja az extrakció hajtóerejeként szolgáló megoszlási viszonyokat (esetünkben csökkentené az apoláros $\text{Cr}(\text{TFA})_3$ komplex szálban történő oldódási hajlandóságát), ezért a HTFA reagens adagolásának tervezésekor, a rendszerbe juttatandó MeOH mennyiségének minimalizálása volt a cél. A rendelkezésemre álló eszközökkel – még elfogadható pontossággal kimérhető – lehető legkisebb mennyiségű metanol 50 μl volt. Ezt a mennyiséget a kísérletekben alkalmazott 10 ml vizes oldathoz adagolva, metanolra nézve 0,5 % (v/v) koncentrációjú oldatokat kaptam. Ez az oldószermennyiség alatta marad a hasonló elrendezésű SPME technikánál általánosan elfogadott, maximális 1%-os értéknek [PAWLISZYN 1997].

5.3.4.1 A reakciótermék minőségi megerősítése

Az alkalmazott egyfázisú rendszerben lejátszódó derivatizáció és az azt követő SPME extrakcióval kinyert komponens ECD kromatogramját összevettem a toluolban feloldott, kristályos $\text{Cr}(\text{TFA})_3$ standard mérésekor kapottal. Az egymásra vetített kromatogramokat a **26. ábra** mutatja.



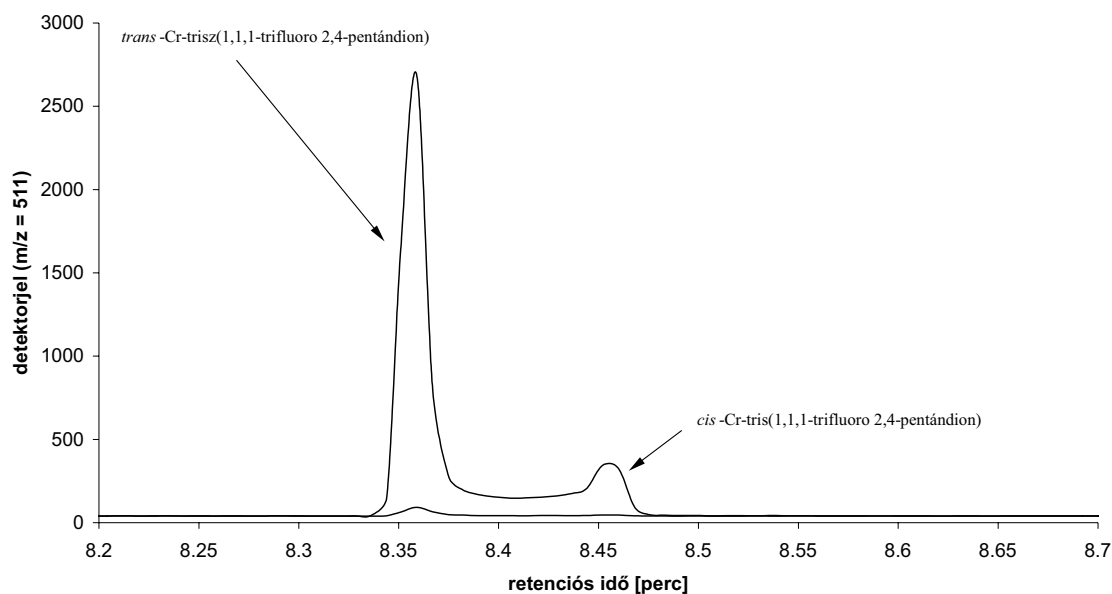
26. ábra Toluolban feloldott standard $\text{Cr}(\text{TFA})_3$ komplex injektálása és HTFA reagenssel derivatizált $\text{Cr}(\text{III})$ oldatból, SPME technikával kivont komponensek mérése során kapott kromatogramok.

A **26. ábra** alapján elmondható, hogy a standard $\text{Cr}(\text{TFA})_3$ komplex injektálásával nyert kromatogramon 16,93 és a 17,24 percnél eluálódó komponensek, megtalálhatók a $\text{Cr}(\text{III})$ oldatból HTFA reagenssel derivatizált, majd immerziós SPME extrakciót követően mért kromatogramon is. A kapott jeleket összevetve a hasonló körülmények között mért megfelelő vakértékekkel megállapítható, hogy a vizsgált komponensek a toluolos injektáláskor egyáltalán nem detektálhatók, míg derivatizációt követően, SPME technikával is mindössze nyomokban. Mint az a kromatogramokon is látszik, az SPME módszerrel lényegesen nagyobb érzékenység érhető el, melyre a technika integrált extrakciós-dúsítási tulajdonsága ad magyarázatot. Ugyanakkor az dúsítás következtében számos egyéb komponens is feldúsul (melyek szintén csúcsokat produkálnak), illetve ezen kívül e technikával háttéremelkedés is tapasztalható. Az dúsulás mértékének vizsgálatára a későbbiekben még visszatérek.

A derivatizáció során keletkező reakciótermék anyagi minőségének további megerősítése érdekében, GC-MS vizsgálatokat végeztem. Ennek során, az *Anyag és módszer* fejezetben ismertetett GC-MS készüléket és kolonnát alkalmaztam. A készüléket SIM módban (single ion monitoring) üzemeltetve, az 511-es m/z értéken mértem ($M_{\text{Cr}(\text{TFA})_3} = 511$). Az alkalmazott paramétereket a **11. táblázat** foglalja össze, a kapott kromatogramok a **27. ábrán** láthatók.

11. táblázat Alkalmazott GC-MS paraméterek.

<i>Paraméter</i>	<i>Érték</i>
Injektor port hőmérséklet	250 °C
Vivőgáz	He, 1,5 ml/perc
Fűtési program	80 °C (5 perc) 20 °C/perc 200 °C-ig 35°C/perc 270 °C-ig (2 perc)
Transzfer kapilláris	290 °C
MS-forrás hőmérséklet	230 °C
Kvadrupol hőmérséklet	150 °C



27. ábra Vak, illetve 0,2 ng/ml Cr(III) oldatból derivatizált Cr(TFA)₃ komplex 511-es m/z értéken, SPME extrakciót követő GC-MS mérésrel kapott, egymásra fektetett SIM kromatogramjai.

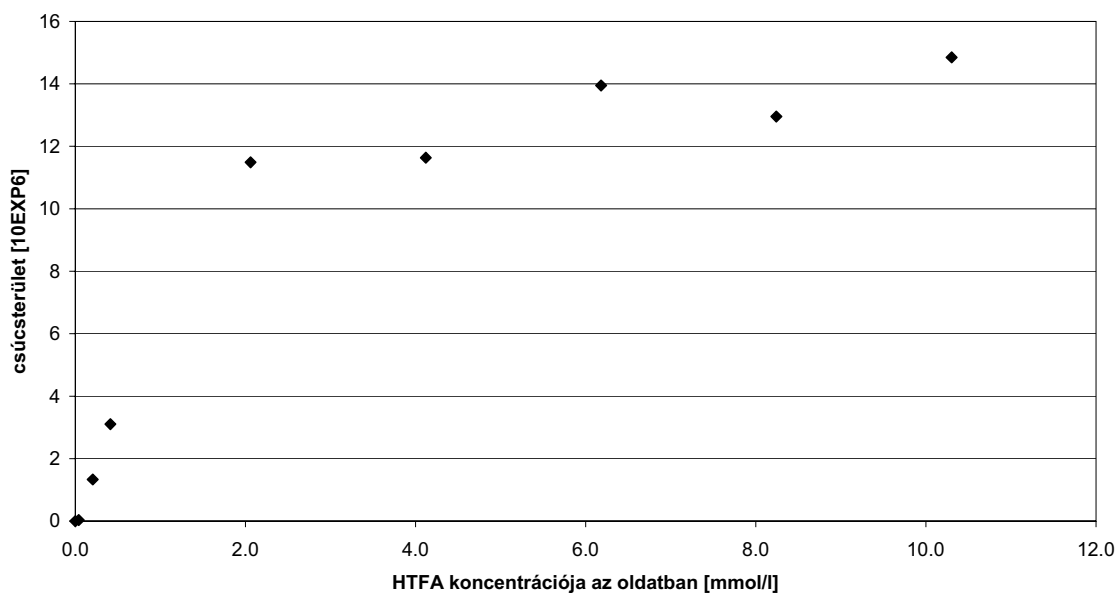
A **27. ábrán** látható kromatogramok alapján elmondható, hogy a derivatizáció során valóban az elméletileg várt Cr(TFA)₃ keletkezik, amelynek *transz* és *cisz* formái egymástól részlegesen elkülönülve eluálódtak. Ugyanakkor valószínűleg a két csúcs részleges átlapolódására vezethető vissza, hogy a *transz* és *cisz* formák elméletileg várt $\approx 3:1$ aránya [LOVETT 1976] nem érvényesül meggyőzően a bemutatott kromatogramon.

5.3.5 A derivatizáció paramétereinek optimalizálása

A témakörhöz kapcsolódó irodalom szerint a derivatizációt a (i) reakcióban résztvevő HTFA reagens mennyisége, a (ii) hőmérséklet, a (iii) derivatizációs idő és a (iv) pH befolyásolja leginkább [MOSHIER 1965]. A további kísérletekben a korábbi, folyadék-folyadék extrakciót alkalmazó módszerek esetében meghatározott optimum hőmérséklet [SLU 1983] és pH [LOVETT 1976] értékeket vettem át. Bár jelen módszerben folyadék-folyadék extrakció helyett SPME eljárást alkalmazok, az említett paraméterek korábban meghatározott optimumértékeit ez véleményem szerint nem befolyásolja. Ugyanakkor jelen módszer esetében, a derivatizációs reakció az irodalomban található kétfázisú rendszerekkel ellentétben egy fázisú rendszerben játszódik le, melyből következően a HTFA reagens hozzáférhetősége eltérő lehet. Ezért a szükséges reagensmennyiségre vonatkozó korábbi adatok alkalmazása helyett, szükségesnek tartottam e paraméter jelenlegi körülmények között érvényes optimumának vizsgálatát.

5.3.5.1 A kelátképző reagens mennyiségének optimalálása

Az optimaláláshoz 10 ml, 2 ng/ml koncentrációjú Cr(III) standard oldatokat használtam, melyek kémhatását – az SPME kinetikai vizsgálatoknál már ismertetett módon – acetát pufferrel pH = 5,2 értékre állítottam. A metanolban oldott kelátképző HTFA reagens adagolását, 50 µl, 0,1-25 % (v/v) koncentrációjú oldatok hozzáadásával végeztem. A PTFE bevonatú keverőmágnes hozzáadása után, a lezárt edényt 2 órára, 75 °C vízfürdőbe helyeztem. Az eredményeket a **28. ábra** szemlélteti.

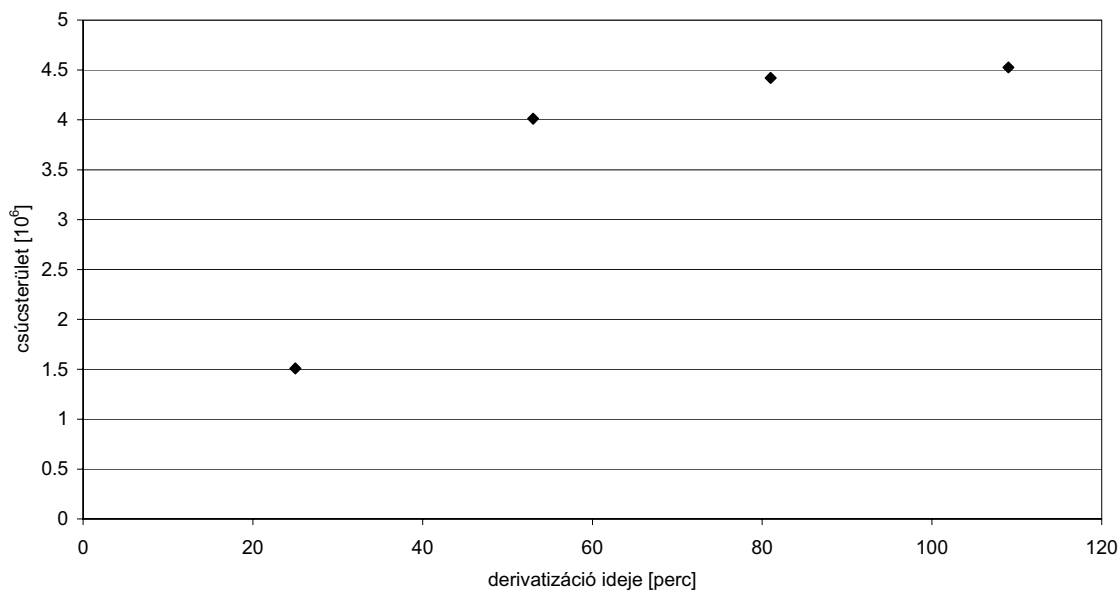


28. ábra A 2 ng/ml koncentrációjú standard Cr(III) oldat derivatizációja során alkalmazott HTFA reagens mennyisége 0,5 % (v/v) MeOH tartalmú, egyfázisú (vizes) rendszerben.

A fenti kísérletek eredményeképpen, a HTFA reagensre tekintve 2 mmol/l koncentrációjú oldatokkal dolgoztam tovább, bár némi jelnövekedés tapasztalható volt ennél töményebb oldatok esetén. Ezt 10 ml minta esetében 50 µl, 5% (v/v) metanolban oldott kelátképző reagens hozzáadásával értem el. (A forgalmazó adatai alapján: $M_{\text{HTFA}} = 154,1$ és $\rho_{\text{cc.HTFA}} = 1,27$ g/ml.)

5.3.5.2 A derivatizáció idejének optimalálása

A kelátképzési reakció időfüggésének vizsgálatához a fentiekkel megegyező módon előkészített, 0,5 ng/ml koncentrációjú Cr(III) standard oldatokat használtam. Az egyes oldatokat az előző fejezetben ismertetett reagensmennyiségeket alkalmazva, 75 °C hőmérsékleten, különböző ideig derivatizáltam. Minden oldatból 25 percig tartó immerziós SPME mintavételt hajtottam végre. A mintavétel kezdete minden esetben 25 perccel a kísérlet során derivatizációs időként meghatározott idő lejárta előtt kezdődött. Az eredmények a **29. ábrán** láthatók.



29. ábra A standard Cr(III) oldat derivatizációs reakciójának időfüggése (75 °C; pH = 5,2; 2 mmol/l HTFA; 0,5% (v/v) MeOH tartalom esetén)

Az alkalmazott körülmények között 60 perc után volt tapasztalható a derivatizációs reakció befejeződésére utaló telítési szakasz. Ez azt jelenti, hogy a reakció hamarabb, gyorsabban lezajlik az általam alkalmazott egyfázisú rendszerben, mint hasonló körülmények között, hexánnal végzett folyadék-folyadék extrakció esetén. Ez utóbbi módszernél ugyanis az irodalmi adatok alapján, ehhez 2 órás reakcióidőre volt szükség [SLU 1983]. Ezt a kétszeres javulást talán, a kelátképző reagens jobb hozzáférhetősége eredményezi, mely az egyfázisú rendszernek köszönhető.

5.3.6 Az integrált extrakciós-dúsítási-mintabeviteli rendszer sajátosságai

Mint arról már szó volt, az SPME technika felfogható egy összetett extrakciós-dúsítási-mintabeviteli módszerként is. A kidolgozott módszer lehetővé teszi a gázkromatográfiás (így gázfázisú, ezért nagyhatékonyságú) mintabevitel alkalmazását, akár – mint azt később látni fogjuk – spektrometriás berendezések esetén is. Mindez megvalósítható persze hagyományos, folyadék-folyadék extrakciót követő oldószer-injektálással is. Az SPME technika nem csupán oldószermentessé teszi a módszert, hanem a mintabevitelt megelőzően, egy dúsítási lépést is megvalósít. A dúsítást tulajdonképpen az extrakcióhoz felhasznált mikrotérfogatú extrahálófázis eredményezi. A dúsítás mértékének vizsgálatát, az alábbi kísérlettel végeztem.

Ismert mennyiségű, toluolban feloldott, kristályos Cr(TFA)₃ komplexből készített standardsorozat segítségével az alábbi módon eljárva kiszámoltam az alkalmazott GC-ECD

rendszer abszolút érzékenységét. A $\text{Cr}(\text{TFA})_3$ komplexet különböző koncentrációban tartalmazó oldatokból rendre 1 μl térfogatokat (splitless módban) injektálva létrehoztam egy kalibrációs egyenest, melynek független változójaként a pg-ban meghatározott Cr mennyiséget választottam. A kalibrációs összefüggés alapján kiszámoltam az 1 pg króm, $\text{Cr}(\text{TFA})_3$ komplexként történő bejuttatásakor mérhető detektorjel növekedést, melyet a mérőrendszer abszolút érzékenységeként definiáltam.

Majd különböző Cr(III) koncentrációjú vizes oldatokat derivatizáltam, melyeket az SPME extrakció után, szintén GC-ECD módszerrel megmértem. Az így kapott kalibrációs egyenes alapján meghatároztam az 1 ng/ml Cr(III) koncentrációnövekedés esetén mérhető detektorjel növekedést. Ezt követően, az ECD abszolút érzékenységének és a derivatizáció után, SPME technikával, 25 perc alatt extrahálható króm-kelátra kapott érzékenység ismeretében, kiszámítottam az SPME szálaban lévő króm-kelát (krómra számított) mennyiségét, amely 0,4 ng-nak adódott. Itt azonban meg kell jegyezni, hogy az alkalmazott 25 perces extrakció során az SPME szál bevonata és az azt körülvevő minta alkotta rendszer, a vizsgált komponensre nézve nem került egyensúlyi állapotba, azaz hosszabb extrakciós idő esetén nagyobb mennyiségű $\text{Cr}(\text{TFA})_3$ kötődött volna meg a szálaban.

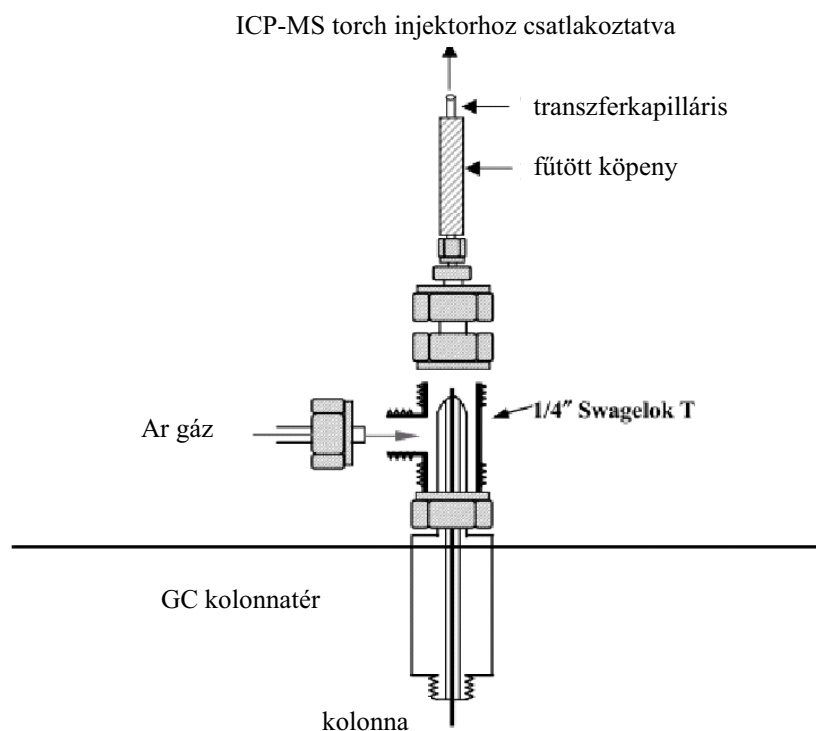
A 100 μm vastagságú, (külső sugár: 155 μm , belső sugár: 55 μm) 1 cm hosszúságú PDMS bevonat térfogatát alapul véve (kb. 0,66 μl) ez azt jelenti, hogy a mérendő komponens koncentrációja a bevonatban: 0,6 $\mu\text{g}/\text{ml}$ (mint Cr) értékre dúsul 1 ng/ml koncentrációjú kiindulási Cr(III) oldat esetén. Természetesen ha az oldat kiindulási koncentrációja kétszer ekkora volt, az extrahált mennyiség is kétszeresének adódott. Elmondható tehát, hogy az SPME bevonatban a mérendő komponens feldúsul és a koncentráció mértéke a kiindulási oldathoz viszonyítva, esetünkben kb. 600-szoros (1 \rightarrow 600 ng/ml). Azt azonban hangsúlyozni kell, hogy a szálaban megkötődő mennyiségnek felső korlátot szab a bevonat szorpciós kapacitása, melyet azonban a vizsgált tartományban, (<50 ng/ml kiindulási króm koncentráció) 25 perces extrakció esetén nem értem el.

Ha a kiindulási 10 ml, 1 ng/ml koncentrációjú oldatunkat vesszük alapul, akkor az SPME technikával 25 percig végzett extrakció hatásfoka, csupán 4%-nak adódik. Mivel az SPME azonban nem „kimerítő” extrakciót megvalósító technika, azaz nem célja a mintában található összes anyag kinyerése, ez az érték átlagosnak mondható [PAWLISZYN 1997].

5.3.7 A módszer alkalmazása ICP-MS detektálással

A kidolgozott derivatizációs, SPME extrakciós módszer alapvető célja az volt, hogy ezt ICP-MS detektálással alkalmazzam tengervízből történő króm meghatározásra. Ehhez az *Anyag és módszer* fejezetben ismertetett Varian 3400-as gázkromatográfot és kolonnát, valamint egy Thermo Element2 ICP-MS készüléket alkalmaztam. A GC és az ICP-MS összekapcsolása, korábbi fejlesztések alapján létrehozott, házi készítésű eszközökkel valósítottam meg, melyek részletes bemutatása, a kifejlesztők korábbi közleményeikben található [YANG 2002, YANG 2003]. A GC-ICP-MS kapcsolás összefoglalva, az alábbiak szerint történt.

A GC kolonna detektor felőli vége, az általánosan használt detektor helyett, egy a **30. ábrán** látható egységbe csatlakozott. Ebből eltávozó 0,5 mm belső átmérőjű, 150 cm hosszú, PTFE ún. transzferkapilláris, az ICP-MS torch középső kvarckapillárisába (injektor) csatlakozott. A tömítettséget ezen az oldalon egy Swagelok elemekből épített, gáztömör egység biztosította.



30. ábra A GC kolonna és az ICP-MS készüléket összekötő transzferkapilláris kapcsolatának sematikus rajza

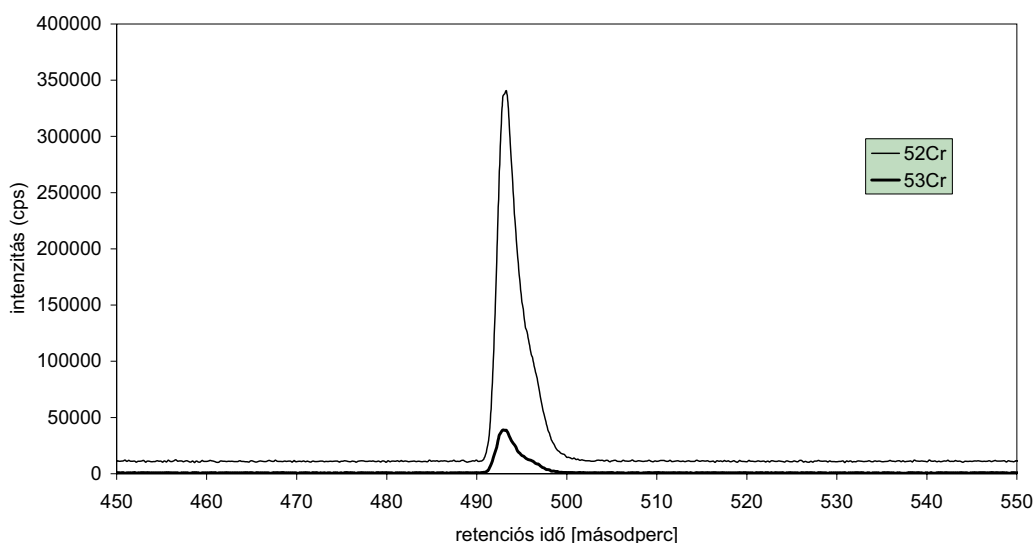
Az oldalról bevezetett környezeti hőmérsékletű argon segédgáznak (make-up), kettős szerepe van. Egyrészt a kolonnából érkező efluens gázáram – a keresztmetszet bővülés következtében lecsökkenő – lineáris áramlási sebességének kompenzálására szolgál. Másrészt viszont, ezt a percenként néhány ml térfogatáramot, a plazma által igényelt (≈ 1 l/perc) térfogatáramra kell kiegészítenie. A transzferkapillárist körülölelő flexibilis fűtőköpeny (cső), illetve a

csatlakozóegység fűtését külső eszközök biztosították. Az alkalmazott beállításokat a **12. táblázat** tartalmazza.

12. táblázat A GC-ICP-MS mérőrendszer alkalmazott paraméterei.

<i>GC paraméterek</i>	
Injektor port hőmérséklet	250 °C (splitless)
Vivőgáz	He, 1,5 ml/perc
Fűtési program	80 °C (2 perc) 25 °C/perc 270 °C-ig (1 perc)
<i>GC-ICP-MS kapcsolat paraméterei</i>	
Csatlakozóegység hőmérséklet	270 °C
Transzferkapilláris hőmérséklet	220 °C
Ar segédgáz-áram	0,3 l/perc
<i>ICP-MS paraméterei</i>	
Plazmateljesítmény	1150 W
Focus	-844 V
X, Y Deflection	-1,37 és 1,67 V
Felbontás	300

Mivel az ICP-MS készülék elemszelektív (pontosabban izotópszelektív) detektálást tesz lehetővé, vagyis nincs szükség olyan kromatográfiás programra, amely biztosítja a mérendő $\text{Cr}(\text{TFA})_3$ komplex és az egyéb szennyezők (pl.: nem reagált HTFA, stb.) egymástól történő elválasztását. Ezek alapján ICP-MS detektálás esetén, a kolonnatér felfűtési sebessége – az ECD módszernél alkalmazotthoz képest (lásd: **10. táblázat**) – gyorsítható volt. A kidolgozott derivatizációs és SPME extrakciós eljárással és ICP-MS detektálással kapott tipikus kromatogramot mutat a **31. ábra**.



31. ábra A GC-ICP-MS rendszerrel, 1 ng/ml standard Cr(III) oldat mérésekor kapott kromatogram.

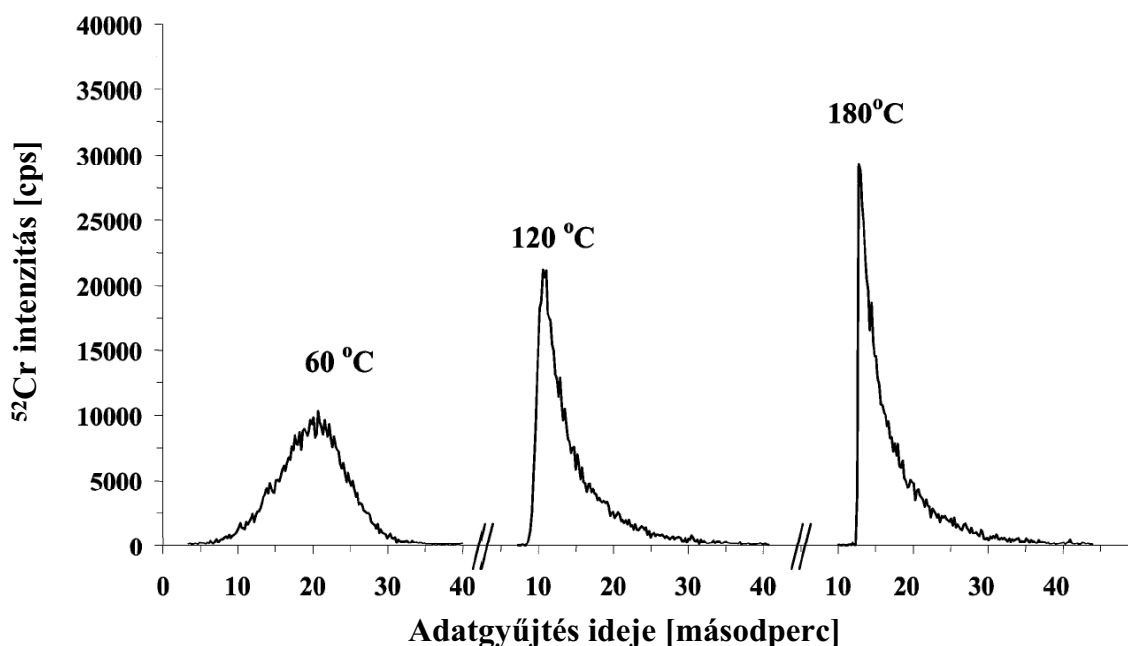
A **31. ábrán** bemutatott kromatogramon látható, hogy a mérendő komponens 493 másodperces (8,2 perc) retenciós időnél eluálódik. Az alkalmazott gyorsabb kromatográfia következményeképpen nemcsak a retenciós idő lett rövidebb, hanem megszűnt a *transz* és a *cisz* izomerek elkülönülése is.

A fenti fejtegetést továbbgondolva megállapítható, hogy szelektív ICP-MS detektálást alkalmazva, nincs szükség nagyhatékonyságú elválasztást biztosító kromatográfias eljárásra. Ebből kiindulva a GC rendszerrel kapcsolatban az alábbi állításokat fogalmaztam meg:

- A GC egység a mintabevitel megvalósíthatósága szempontjából fontos eleme a rendszernek. (pl.: fűtött injektor port stb.)
- A GC egység kromatográfias jelentősége azonban lecsökken ICP-MS detektálás esetében. A kromatográfianak csupán olyan mértékű elválasztást kell biztosítania, hogy
 - a mérendő komponenssel egy időben, a forrásban ne lehessenek jelen spektrometriás zavarást okozó egyéb alkotók és
 - a mintabevitelt (deszorpciót) követően, a komponens a kolonnán legalább rövid ideig a visszatartható legyen, az optimális tranziens csúcsalak elérése érdekében.

Az iménti megfontolásokat figyelembe véve, a GC-ICP-MS rendszerben eddig alkalmazott kolonnát a további kísérletekben, egy azonos anyagi minőségű (lásd: *Anyag és módszer* fejezet) de jelentősen rövidebb (0,5 m) oszlop váltotta fel. Ily módon a retenciós idő további jelentős

rövidülése volt tapasztalható. A 0,5 m hosszú kolonnát a maximális 30 °C/perc felfűtési sebességgel és 0,1 perc kezdet idővel alkalmazva, a kolonnátér kezdeti hőmérsékletének csúcsalakra gyakorolt hatását mutatja be a **32. ábra**.



32. ábra A GC kolonnátér kezdeti hőmérsékletének hatása a csúcsalakra, 0,5m hosszú oszlop esetén. A kromatogramok 100 ng/ml standard Cr(TFA)₃ komplex, SPME-GC-ICP-MS vizsgálatából származnak közepes felbontást alkalmazva (E kísérletnél az SPME extrakció időtartama 5 perc volt.)

A **32. ábrán** bemutatott kromatogramokon látszik, hogy kezdeti hőmérséklet 60-ról 180 °C-ra emelésekor, a csúcsmagasság háromszorosára növekszik, miközben (az 5%-os csúcsmagasságnál mért) csúcsszélesség 23-ról, 16 másodpercre csökken. Bár a hőmérséklet emelésével javult a jel/zaj viszony, mivel azonban a 180 °C hőmérsékleten tapasztalt, rendkívül határozott felfutású csúcs esetében, a felfutási szakaszt mindössze 2 mintavételi pont határozta meg, ezért a további vizsgálatok, 120 °C-os kezdeti hőmérsékleten zajlottak (a pontok száma ekkor: 14).

5.3.8 A módszer alkalmazása tengervíz krómtartalmának meghatározására

A módszer validálását tengervíz hitelesített anyagminta mérésével végeztem. A CASS-4 kóddal jelölt partközeli tengervízminta (NRC, Kanada) krómra hitelesített értéke: $0,144 \pm 0,029$ ng/ml. Ilyen koncentrációtartományban történő méréskor a mintaelőkészítés és a mérés során egyaránt rendkívül körültekintően kell eljárni, a lehetséges szennyezések elkerülésének érdekében. A vakértékeket csökkentendő, a derivatizációhoz szükséges korábban alkalmazott acetát puffert, nagytisztaságú (forrpont alatti desztillációval házilag tisztított) ecetsavból és ammóniából készült oldattal helyettesítettem. A derivatizációhoz használt üvegedényeket

eldobható polietilén edényekre cseréltem és a PTFE bevonatú keverő mágnesrudat, csak a derivatizáció befejezése után adtam az oldatokhoz. A vakoldatok krómszennyezése így jelentősen csökkenthető volt, melynek nagy része a pufferhez használt Na-acetátból eredt, illetve kisebb része a derivatizációhoz alkalmazott üvegedényekből oldódhatott ki.

Érdekességként jegyzem meg, hogy ha derivatizációt polietilén edényben végeztem, de ezt követően a 25 perces, szobahőmérsékleten zajló SPME mintavételt ismét üvegedényekben, a szennyeződés mértéke gyakorlatilag azonos volt, mint amikor mindkét műveletet a derivatizáció során alkalmazott polietilén edényben végeztem. Ez azt jelenti, hogy az üvegedényből származó szennyezés a derivatizáció művelete során kerül a rendszerbe. Ennek oka az lehet, hogy az SPME mintavétel körülményei között (hőmérséklet, időtartam), ha van is további kioldódás, a derivatizáció rendkívül kis hatásfokkal játszódik le. Jelen módszerrel pedig csupán a derivatizált, $\text{Cr}(\text{TFA})_3$ formában jelenlevő króm mérhető. A továbbiakban végül, a derivatizációt és az SPME extrakciót, nagytisztaságú laboratóriumban (class 100), egyazon (polietilén) edényből végeztem.

A valódi minták mérésénél még egy további jelenséget tapasztaltam. Tengervíz minta mérésekor érzékenységsökkenést figyeltem meg a standard $\text{Cr}(\text{III})$ oldatokkal mérthez képest. A derivatizációhoz szükséges HTFA reagens mennyiségének növelésével azonban a probléma megszűntethető volt. Ez a jelenség feltehetően azzal magyarázható, hogy a HTFA reagens nem specifikus kelátképző vegyület [MOSHIER 1965]. Valódi tengervíz minta esetén a rendszerben jelenlévő egyéb elemek is versengenek a szabad kelátképző ligandumokért. Ezért a maximális derivatizációs hatásfok eléréséhez szükséges – egyelemes standard $\text{Cr}(\text{III})$ oldattal történő optimalással megállapított – mennyiség valódi minták esetében, közel sem eredményezett akkora hatásfokot. A reagens mennyiségét 5-szörösre növelve (50 μl , 25% (v/v) metanolban oldott HTFA adagolása 10 ml mintánként) az adott feladat szempontjából kielégítő hatásfokot eredményezett. (A konkrét értéket nem vizsgáltam, de az 5-szörös HTFA mennyiséggel kapott jel, elegendőnek bizonyult valódi tengervíz minta krómtartalmának meghatározására.) Mivel a valódi minta krómtartalmának mennyiségi meghatározását izotóp hígítással végeztem (lásd később), a hatásfok konkrét értéke nem volt lényeges. Az azonban megjegyzendő, hogy ettől eltérő kvantifikálási technika esetében, olyan mennyiségű reagens alkalmazása szükséges, amellyel az adott, valódi (esetleg standard addícióval adalékolt) minta esetében is elérhető a maximális derivatizációs hatásfok.

Természetes tengervíz minta esetében, nem szabad megfelekedezni az oldatban esetleg együttesen jelenlévő különböző specieszekekről. Jelen módszer esetében sem kerülhetjük meg a **4.1 fejezetben** már tárgyalt problémakört. A HTFA reagens ugyanis bár nem specifikus, de jellegzetessége, hogy ketocsoportjai révén a kettő-, három- vagy négyes oxidációs állapotú

fémekkel képes kelátokat képezni (lásd: *Irodalmi áttekintés, 2.5.2 fejezet*). Ezért króm esetében szükséges az esetlegesen jelenlévő különböző specieszek uniformizálása. Ez a gyakorlatban Cr(III) formára történő redukálást jelent. A pH 1,5 körüli értékre savanyított (tenger)víz minták esetében ez a folyamat lejátszódik, de a derivatizáció pH = 5,2 kémhatású körülményei között a korábban kialakult egyensúly megváltozhat. Megelőző részletes vizsgálatok nélkül, a későbbi speciesz-átalakulások elkerülése érdekében, a bemért még savas (pH = 1,5) mintához 10 milliliterenként 100 µl kén-dioxiddal telített nagy tisztaságú vizet adtam. (A kén-dioxiddal telített vizet, SO₂ gáz átbuborékolásával állítottam elő. A vakmintákat ellenőriztem, mely alapján megállapítottam, hogy ez a műveleti lépés nem vitt mérhető többletszennyeződést a rendszerbe).

Végül a tengervíz minta előkészítésének alkalmazott lépései összefoglalva az alábbiak voltak:

- 20,00 g (sűrűség = 1,03 g/ml) tengervíz minta, vagy 0,03M HNO₃ (mint vakminta) bemérése egy előzetesen minimum 48 órán át, 10 % nagy tisztaságú HNO₃ oldatban áztatva tisztított 30 ml térfogatú polietilén (HDPE) edénybe.
- 50 µl ⁵³Cr izotópban dúsított standard hozzáadása (standard pontos koncentrációja: 0,388 µg/ml).
- 200 µl telített kénessav oldat hozzáadása.
- 15 perc várakozás után, a pH = 5,2 kémhatás beállítása, 1 ml ammónia-ecetsav oldattal.
- 50 µl 25% (v/v) metanolban oldott HTFA reagens hozzáadása.
- Az edény lezárását követően, 1 óra 75 °C hőmérsékletű vízfürdő.
- Az oldat környezeti hőmérsékletre történő visszahűlése után, az edénybe tisztított (lásd fentebb) PTFE bevonatú mágneses keverőt helyeztem és az edény eredeti kupakját, PTFE borítású szeptummal rendelkezőre cseréltem.
- Keverés közben (kb. 50 fordulat/perc) 25 perces, immerziós SPME extrakciót végeztem, majd az exponált szálát az ICP-MS rendszerhez kapcsolt GC injektorába helyeztem.

5.3.8.1 Mérési eredmények

A fent bemutatott minta-előkészítéssel, valamint a kidolgozott GC-ICP-MS módszert alkalmazva, 3 vak és 4 tengervíz mintát mértem. Ezek krómtartalmának mennyiségi meghatározását ún. izotóphígításos módszerrel végeztem. Ennek során a mintát, ismert

mennyiségű, ismert koncentrációjú és ismert izotóp eloszlású, ^{53}Cr izotópban dúsított standardoldattal addíciónáltam. A mérések során mind az ^{52}Cr és ^{53}Cr izotópra kapott jeleket gyűjtöttem, majd az eredményeket alábbi képlet alapján számoltam:

$$C_x = C_y \frac{v_y}{v_x} \frac{A_y - B_y R_n}{B_x R_n - A_x} \frac{AW_x}{AW_y} \quad (14)$$

ahol,

C_x a tengervíz krómtartalma (ng/ml)

C_y az ^{53}Cr dúsított standard koncentrációja (ng/ml)

v_y a mintához, a mintaelőkészítés során hozzáadott ^{53}Cr dúsított standard mennyisége (ml)

v_x a felhasznált minta mennyisége (ml)

A_y az ^{52}Cr (referencia-izotóp) részaránya a dúsított standardoldatban (0,0344)

B_y az ^{53}Cr izotóp részaránya a dúsított standardoldatban (0,9640)

A_x az ^{52}Cr (referencia-izotóp) részaránya a mintában (0,8379)

B_x az ^{53}Cr izotóp részaránya a mintában (0,0950)

R_n a mért $^{52}\text{Cr}/^{53}\text{Cr}$ arány a mintában

AW_y a Cr atomtömege a dúsított standardoldatban ($52,9169 \cdot 10^{-9}$ g/mol)

AW_x a Cr atomtömege a mintában ($51,9961 \cdot 10^{-9}$ g/mol)

A három vakoldat alapján izotóphígítással meghatározott átlagos krómkoncentráció ($5,3 \pm 1,3$ pg/ml) és az SPME-GC-ICP-MS rendszer krómra mért érzékenysége alapján számolt (3s) kimutatási határ 4 pg/ml értéknek adódott. A vakoldatok koncentrációértékei egyrészt azt jelzik, hogy az alkalmazott körülmények között produkált vakoldatok krómszennyezése bár rendkívül kevés, ugyanakkor a kidolgozott módszerrel jól mérhető mennyiségű volt. Ami ennél talán még jelentősebb, hogy a fenti kimutatási határ és vakértékek mellett a tengervízben található krómmennyiség precízen értékelhető nagyságú jelet produkált. Így a 100 ppt körüli krómmennyiség, a vakjelhez képest megbízhatóan detektálhatóvá vált. A GC-ICP-MS rendszeren 0,5 m és a 30 m hosszú oszloppal mért CASS-4 hiteles tengervíz minta eredményeket, a **13. táblázat** foglalja össze.

13. táblázat A CASS-4 hiteles tengervíz minta mérési eredményei (n = 4).

GC-ICP-MS	Mért érték [ng/ml]	Referenciaérték [ng/ml]
0,5 m oszlop	0,132 ± 0,004	0,144 ± 0,029
30 m oszlop	0,152 ± 0,016	

A **13. táblázat** eredményei alapján elmondható, hogy a 30 méteres kolonnával mért eredményekhez hasonlóan, a 0,5 m hosszú oszlop alkalmazása esetén is a hitelesített króm értékkel statisztikai értelemben egyező eredményeket kaptam. Ez azt jelenti, hogy specifikus ICP-MS detektálás esetén, a gyakorlatilag teljes mértékben kiiktatott kromatográfias lépés ellenére, a méréseket spektroszkópiás zavarások nem terhelték.

5.3.9 Összefoglalás

A bemutatott módszerrel lehetőség nyílt az oldatban lévő króm származékképzést követő, gázfázisú, így nagyhatékonyságú mintabevitelére. A kidolgozott egyfázisú derivatizációs eljárás célja az volt, hogy a vizes közegben oldott állapotban megtalálható Cr(III) a kelátképző ágenssel reakcióba lépve, Cr(TFA)₃ komplexet alkosson. Ez a vegyület SPME technikával extrahálható, így egyrészt eltávolíthatóvá válik a mátrixtól, valamint emellett lehetőséget nyit a kialakult vegyület spektrometriás forrásba történő gázfázisú bevitelére. Ezen eljárásokat alkalmazva, a kidolgozott SPME-GC-ICP-MS rendszer alkalmasnak bizonyult rendkívül kismennyiségű, ugyanakkor valódi mintákban előforduló króm megbízható mérésére.

Végezetül kiegészítésként elmondható, hogy a módszer során alkalmazott (derivatizációs, mintabeviteli) jelenségek mögött meghúzódó elvek alapvetően nem elemspecifikusak. Így a fent bemutatott módszer elvileg kiterjeszhető több olyan elem (akár szimultán) meghatározására is, melyek ma még a legkorszerűbb elemanalitikai technikákkal (pl.: ICP-MS) is körülményesen határozhatóak meg kis koncentrációjú, bonyolult mátrixszal rendelkező minták esetében. A módszer alkalmazásával valamelyest összetettebbé váló mintaelőkészítési folyamat (derivatizáció, extrakció) ellensúlyozásaként, egy olyan érzékeny analitikai módszert kapunk cserébe, mely lehetővé teszi olyan speciális feladatok megoldását, mint amelyet az igen kiskoncentrációjú (ppt) környezeti háttérértékek megbízható vizsgálata jelent.

6 Új tudományos eredmények

- 1. Összeállítottam egy hidridfejlesztésen alapuló, diszkrét mintabeviteli módszert alkalmazó szimultán multieleemes induktív csatolású plazma-tömegspektrométer kapcsolt technikát.**

Ennek során igazoltam, hogy:

- a) Hidridfejlesztést alkalmazó, gázfázisú mintabevitel esetén, a kapilláris PTFE csőben lejátszódó hidridfejlesztési reakció idő (megtett úthossz) optimummal rendelkezik.
- b) Tranziens mintabevitel esetén, a mért csúcs alakja (magasság/szélesség arány) és így a burkológörbe megszerkesztéséhez felhasználható pontok száma, a hordozófolyadék áramlási sebességének változtatásával optimálható.
- c) Multieleemes meghatározás során, az alkalmazott KI-aszkorbinsavas elő-redukciós kezelés hatására a szelén elemi formájú speciesszé redukálódott, mely forma az oldatból kivált. Az elemi kiválás, hidridfejlesztésen alapuló gázfázisú mintabeviteli módszert alkalmazó elemanalitikai technikával történő meghatározás során jelentős negatív mérési hibát okoz, vagy szélsőséges esetben, az adott komponens ily módon meghatározhatatlanná válik. Ugyanakkor egyéb elemek esetén (As, Sb, Ge, Bi és Sn) az azonos kezelésen átesett oldatok mérésekor javítani lehetett a mérések precizitását.

- 2. Összeállítottam egy biológiai minták meghatározására alkalmas, diszkrét mintabeviteli technikát alkalmazó, nagynyomású hidraulikus porlasztó-induktív csatolású plazma tömegspektrométer kapcsolt technikát.**

Ennek során igazoltam, hogy:

- a) Nagynyomású hidraulikus porlasztó (HHPN) alkalmazása esetén jelentősen nő a plazmába juttatott oldószermennyiség és romlik a plazma gerjesztési-ionizálási képessége. Ezért a plazmából a tömegspektrométerbe nagyobb mennyiségben kerülnek nem disszociált oxidionok. Ez az analitikailag több szempontból is káros folyamat, a porlasztást követő magas hőmérsékletű (150-170 °C) deszolvatálási lépéssel hatékonyan csökkenthető. Igazoltam, hogy a deszolvatálás (fűtési és hűtési) hőmérsékleteinek optimalizálása - tömegspektrometriás detektálást (MS) alkalmazva - a CeO/Ce tömegarányok monitorozásával elvégezhető.

- b) Elemszelektív detektálást alkalmazó nyomelemanalitikai technika esetén a bejuttatott minta savtartalma, a mintabeviteli rendszerben felhasznált fém alkatrészekből (alkatrészek anyagi minőségétől függően) még néhány tíz másodperc tartózkodási idővel működő tranziens mintabeviteli technika esetén is zavaró mértékű Cu, Mn, Mo kioldódást okoz.
- c) Nagynyomású hidraulikus porlasztó (HHPN) és diszkrét mintabevitel alkalmazásával lehetőség nyílik igen kis mennyiségben rendelkezésre álló, biológiai minták nyomelemtartalmának meghatározására.

3. Kidolgoztam a szakaszos származékképzést, extrakciót és gázkromatográfiás mintabevitelt alkalmazó spektrometriás analitikai módszerek fejlesztése esetében alkalmazható eljárásrendet.

Az eljárásról gyakorlati példán bemutatva igazoltam, hogy:

alkalmas a mérőrendszer egyes vizsgálat alatt lévő részegységeinek (derivatizáció, extrakció, stb.) független optimalizálására. Az egységenkénti optimalizálást követően a mérőrendszer alkalmas az együttes optimális működésre.

4. Kelátképzési reakción alapuló derivatizációs eljárás kidolgozásával megvalósítottam a Cr(III) ion egyfázisú, vizes oldatból történő kvantitatív extrakcióját, szilárdfázisú mikroextrakciós technika (SPME) alkalmazásával.

Ennek során igazoltam, hogy:

- a) A kvantitatív módon képződő Cr-tris[1,1,1-trifluoro-2,4-pentándion], vagy más néven Cr-trifluoro-acetil-acetonát, röviden Cr(TFA)₃ komplex kapilláris gázkromatografálásra alkalmas (inert, stabil) vegyület.
- b) A Cr(III) ion és az 1,1,1-trifluoro-2,4-pentándion között (egyfázisú) vizes rendszerben lejátszódó kelátképzési reakció időigénye jelentősen rövidebb, mint a hasonló körülmények között, de kétfázisú (szerves oldószer-víz) közegben lejátszódó reakció időszükséglete, mert a vizes fázisban oldott fémionoknak, illetve az apoláris jellegű kelátképző reagensnek a reakció során nem kell fázishatárt átlépniük.
- c) A Cr(TFA)₃ komplex szilárdfázisú mikroextrakciója, poli-dimetilsziloxán szorbent alkalmazva, az irodalmi adatok alapján általánosnak mondható körülmények (szobahőmérsékletű keverés, néhány tíz mikroliter mennyiségű szorbens alkalmazása)

között, még hosszú idejű extrakció során (néhány óra) sem éri el az egyensúlyi állapotot, immerziós expozíciós módszer alkalmazásával.

- d) A Cr(III) ion vizes oldatból, Cr(TFA)₃ komplex formában, szilárdfázisú mikroextrakciós-gázkromatográfiás (SPME-GC) mintabevittel történő, induktív csatolású plazma-tömegspektrometriás (ICP-MS) meghatározása során, az $m/z = 52$, illetve 53 értékeknél, valódi elválasztást eredményező gázkromatografálás nélkül sem tapasztalhatók tömegspektrometriás zavaró hatások (pl.: ArC⁺).

7 Összefoglalás

Munkám során az elemanalitikai módszerek esetében legelterjedtebben használt pneumatikus porlasztáson alapuló mintabeviteli módszerhez viszonyított alternatív beviteli módszerekben rejlő lehetőségeket tanulmányoztam. Dolgozatomban három ilyen alternatív módszert vizsgáltam, melyek kidolgozását egy-egy felmerült analitikai feladat tette szükségessé.

Az első ilyen módszer egy diszkrét bevitelt alkalmazó, hidridfejlesztéses származékképzésen alapuló, gázhalmazállapotú mintabevitel volt. E technikát – éppen az elérhető nagy mintabeviteli hatások és a mátrix-szeparációs képessége miatt – széles körben alkalmazzák. Ugyanakkor, a multielemes hidridfejlesztéses technikák viszonylag ritkák. Vizsgálataim során, a többelemes hidridfejlesztés lehetőségeit és korlátait tanulmányoztam és összeállítottam egy FI-HG-ICP-MS mérőrendszert, mely alkalmas Ge, As, Sb, Sn és Bi ng/ml koncentrációtartományban történő szimultán mérésére.

A második vizsgált mintabeviteli technika egy szintén diszkrét bevitelt alkalmazó, de hidraulikus nagynyomású porlasztáson alapuló módszer volt, mely hagyományos, folyadék halmazállapotú mintabevitelt valósít meg. A hatékony mintabevitel ez esetben abban rejlik, hogy e módszerrel kisebb átlagos cseppátmérővel rendelkező aeroszolt létrehozó porlasztás valósítható meg, melynek következtében a minta nagyobb hányada jut a spektrometriás készülék forrásába. Ily módon diszkrét (flow-injection) mintabeviteli módszer alkalmazása esetén is, olyan teljesítménymutatókat lehetett elérni, mint hagyományos pneumatikus porlasztással, de folytonos mintabejuttatás esetében. E módszer alkalmazásával lehetőség nyílt multielemes elemzést végrehajtani, kis mennyiségű, biológiai mintákból.

Harmadik alternatívaként, újra gázfázisú mintabevitel alkalmazásával oldottam meg egy – hagyományos módszerekkel viszonylag nehezen kivitelezhető – analitikai feladatot: a tengervízből történő krómtartalom meghatározást. Ennek keretében kidolgoztam egy kelátképzésen alapuló, egyfázisú, vizes oldatból történő SPME extrakciót és tanulmányoztam az e technikához kapcsolható GC-ICP-MS mérőrendszer alkalmazhatóságát. A vizsgálatok eredményeképpen összeállítottam egy kifelbontású ICP-MS készülékre alapozható, néhány pg/ml kimutatási határral jellemezhető Cr meghatározási módszert.

8 Summary

In this thesis, I investigated the prospects of some different sample introduction methods for elemental analysis that might be alternatives of the most commonly used pneumatic nebulization based techniques. Three alternative methods were studied and in each case, a certain analytical task demanded their development.

The first technique was applying a discrete sample introduction technique, namely a gas phase introduction method based on the hydride generation (HG) derivatization. This technique – due to its high sample introduction efficiency and matrix separation potential – is widely used. However, applications with multi element capabilities are relatively rare. In my work, I investigated the possibilities and limits of a multi element HG technique, and characterized a FI-HG-ICP-MS system suitable for the simultaneous determination of Ge, As, Sb, Sn, and Bi in the ng/ml range.

The second method was also based on discrete sample introduction but using the hydraulic high pressure nebulization, which is a conventional liquid phase sample introduction method. In this case the high efficiency sample introduction resides in the fact that with this technique the nebulization results in a finer aerosol, hence a larger portion of the sample reaches the source of the spectrometric instrument. Thus, using this method with flow injection introduction mode, similar figures of merit can be obtained to those ones of conventional pneumatic nebulization in continuous mode. Therefore, this method allowed us to carry out multi element analyses of low volume biological samples.

Thirdly, I solved the analytical task of determining chromium in seawater – which is relatively difficult to solve with conventional methods – by applying a gas phase sample introduction technique. In the framework of this task I developed the SPME extraction of chromium from a single (aqueous) phase solution, based on a chelation derivatization reaction. Additionally, I studied the prospects of coupling this technique to a GC-ICP-MS system. As a result, I developed a methodology for the determination of chromium that can be used with a low resolution ICP-MS and can be characterized with a few pg/ml limit of detection.

9 Mellékletek

9.1 Irodalomjegyzék

- ABRANKÓ L. (2002) *Induktív csatolású plazma – repülési idő tömegspektrometria (ICP-TOFMS) élelmiszeranalitikai alkalmazhatósága*, Diplomamunka, Szent István Egyetem, Alkalmazott Kémia Tanszék Budapest.
- AGNES G. R.HORLICK G. (1992) Electrospray Mass Spectrometry as a Technique for Elemental Analysis: Preliminary Results. *Appl Spectr*, 46, 401-406. p.
- ANDERSON S.L., PERGANTIS S.A. (2003) Sequential hydride generation/pneumatic nebulisation inductively coupled plasma mass spectrometry for the fractionation of arsenic and selenium species. *Talanta*, 60, 821-830. p.
- BALLA J. (1997) *A gázkromatográfia analitikai alkalmazásai*, Budapest, Abigél, 247 p.
- BECKER J. S., DIETZE H. J. (1998) Inorganic trace analysis by mass spectrometry *Spectrochim Acta B*, 53, 1475-1506. p.
- BENKHEDDA K., et al. (2002) Inductively coupled plasma mass spectrometry for trace analysis using flow injection on-line preconcentration and time-of-flight mass analyser. *TrAC Trend Anal Chem*, 21, 332-342. p.
- BERNDT H. (1988) High-Pressure Nebulization - a New Way of Sample Introduction for Atomic Spectroscopy. *Fres Zeitschrift Anal Chem*, 331, 321-323. p.
- BERNDT H., YANEZ J. (1996) High-temperature hydraulic high-pressure nebulization: A recent nebulization principle for sample introduction. *J Anal At Spectrom*, 11, 703-712. p.
- BÉNI Á., et al. (2006) Atomic distributions in acetylene-air flame using hydraulic high-pressure nebulization with direct (100%) introduction of solutions Applications to speciation analysis. *Microchem J*, nyomtatás alatt.
- BINGS N.H., STEFANKA Z., MALLADA S.R. (2003) Flow injection electrochemical hydride generation inductively coupled plasma time-of-flight mass spectrometry for the simultaneous determination of hydride forming elements and its application to the analysis of fresh water samples. *Anal Chim Acta*, 479, 203-214. p.
- BLAIS J.-S., MOMPLAISIR G.-M. MARSHALL W.D. (1990) Determination of arsenobetaine, arsenocholine, and tetramethylarsonium cations by liquid chromatography-thermochemical hydride generation-atomic absorption spectrometry. *Anal Chem*, 62, 1161-1166. p.
- BOUMANS P. W. J. M. (1987) *Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry Part II: Applications and Fundamentals*. New York, Wiley. 486 p.
- BOUYSSIÈRE B., SZPUNAR J., LOBINSKI R. (2002) Gas chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometric detection in speciation analysis. *Spectrochim Acta B*, 57, 805-828. p.

- BROEKAERT J.A.C. (2002) Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas. Weinheim: Wiley-VCH. 659 p.
- BROWNER R.F., BOORN A.W. (1984) Sample Introduction - the Achilles Heel of Atomic Spectroscopy. *Anal Chem*, 56 (7) A786 p.
- CAMEL V. (2003) Solid phase extraction of trace elements. *Spectrochim Acta B*, 58, 1177-1233. p.
- CAVA-MONTESINOS P., et al. (2003) Hydride generation atomic fluorescence spectrometric determination of ultratraces of selenium and tellurium in cow milk. *Anal Chim Acta*, 481, 291-300. p.
- CENTINEO G., BAYÓN M.M., SANZ-MEDEL A. (2000) Flow injection analysis with inductively coupled plasma time-of-flight mass spectrometry for the simultaneous determination of elements forming hydrides and its application to urine. *J Anal At Spectrom*, 15, 1357-1362. p.
- CHEN B., KRACHLER M., SHOTYK W. (2003) Determination of antimony in plant and peat samples by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry (HG-AFS). *J Anal At Spectrom*, 18, 1256-1262. p.
- COELHO N.M.M., DA SILVA A.C., DA SILVA C.M. (2002) Determination of As(III) and total inorganic arsenic by flow injection hydride generation atomic absorption spectrometry. *Anal Chim Acta*, 460, 227-233. p.
- CONVER T.S., YANG J., KOROPCHAK J.A. (1997) New developments in thermospray sample introduction for atomic spectrometry. *Spectrochim Acta B*, 52, 1087-1104. p.
- DAVIES J., BERNDT H. (2003) Improvements in thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry. *Anal Chim Acta*, 479, 215-223. p.
- DERNOVICS M., STEFÁNKA Z., FODOR P. (2002) Improving selenium extraction by sequential enzymatic processes for Se-speciation of selenium-enriched *Agaricus bisporus*. *Anal Bioanal Chem*, 372, 473-480. p.
- DE SILVA K. N., GUEVREMONT R. (1990) Fluidized-bed powder sampler for inductively coupled plasma emission. Hardware design, performance evaluation with geological reference materials *Spectrochim Acta B*, 45, 997-1011. p.
- DOHERTY M. P., HIEFTJE G. M. (1984) Jet-Impact Nebulization for Sample Introduction in Inductively Coupled Plasma Spectrometry. *Appl Spectr*, 38, 405-412. p.
- DOUGLASS K. O., et al. (2004) Desolvating the sample aerosol with microwave radiation: further theoretical and experimental insight into the significance of such approach. *Spectrochim Acta B*, 59, 261-270. p.
- D'ULIVO A., MESTER Z., STURGEON R.E. (2005) The mechanism of formation of volatile hydrides by tetrahydroborate(III) derivatization: A mass spectrometric study performed with deuterium labeled reagents. *Spectrochim Acta B*, 60, 423-438. p.

- EDIGER R. D., BERES S. A. (1992) The Role of Chemical Modifiers in Analyte Transport Loss Interferences with Electrothermal Vaporization Icp-Mass Spectrometry *Spectrochim Acta B*, 47, 907-922. p.
- FENG Y.-L., et al. (1999) Speciation of antimony(III) and antimony(V) using hydride generation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry combined with the rate of pre-reduction of antimony. *Anal Chim Acta*, 386, 297-304. p.
- FITZGERALD N., TYSON J.F., LEIGHTY D.A. (1998) Reduction of water loading effects in inductively coupled plasma mass spectrometry by a Nafion membrane dryer device. *J Anal At Spectrom*, 13, 13-16. p.
- FODOR P. (1973) Nátrium és Kálium közvetlen meghatározása korundban ív-láng módszerrel. (Műszaki doktori értekezés) Budapesti Műszaki Egyetem, Budapest.
- GAINES P. (2005) Sample introduction for ICP-MS and ICP-OES. *Spectroscopy*, 20 (1) 20-23 p.
- GÁSPÁR A., et al. (1998) On-line multielement preconcentration and inductively coupled plasma atomic emission spectrometric determination of transition metals using a flow injection hydraulic high-pressure nebulization-desolvation sample introduction system. *Microchem J*, 58, 245-250. p.
- GOLIGHTY D. W. (szerk.) *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry*, New York, VCH Publishers 660 p.
- GOUY C. L. (1879) Pneumatic nebulizers *Ann Chim Phys*, 18, 5. p.
- GRAS L., et al. (1999) Desolvation of acid solutions in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry by infrared radiation. Comparison with a system based on microwave radiation *Spectrochim Acta B*, 54, 1321-1333. p.
- GRAZHULENE S. S. (2005) State-of-the-art in analytical characterization of high purity solid samples by different spectroscopic methods *Bull Material Sci*, 28, 339-343. p.
- GRAY A.L. (1975) Mass Spectrometric Analysis of Solutions Using an Atmospheric Pressure Ion Source. *Analyst*, 100, 289-299. p..
- GROOM S., et al. (2005) Adaptation of a new pneumatic nebulizer for sample introduction in ICP spectrometry *J Anal At Spectrom*, 20, 169-175. p.
- GROSS J.G. (2004) *Mass Spectrometry*, Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag. 518p.
- GUSTAVSSON A. G. T. (1987) Liquid Sample Introduction into Plasmas. In MONTASER, A., GRAZHULENE S. S. (2005) State-of-the-art in analytical characterization of high purity solid samples by different spectroscopic methods *Bull Material Sci*, 28, 339-343. p.
- GÜNTHER D., HATTENDORF B. (2005) Solid sample analysis using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry *TrAC Trend Anal Chem*, 24, 255-265. p.
- HOARE H., C.MOSTYN R. A. (1967) Emission spectrometry of solutions and powders with a high-frequency plasma source *Anal Chem*, 39, 1153-1155. p.

- IPOLYI I., STEFÁNKA Z., FODOR P. (2001) Speciation of Se(IV) and the selenoamino acids by high-performance liquid chromatography-direct hydride generation-atomic fluorescence spectrometry. *Anal Chim Acta*, 435, 367-375. p.
- JARVIS K.E., GRAY A.L., HOUK R.S. (1992) *Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, Blackie, Glasgow and London.
- JOHNSON E.G., NIER A.O. (1953) Aberrations in sector shaped electromagnetic lenses for focusing beams of charged particles. *Phys. Rev.*, 91, 10-17. p.
- KÁNTOR T. (2001) Electrothermal vaporization and laser ablation sample introduction for flame and plasma spectrometric analysis of solid and solution samples *Spectrochim Acta B*, 56, 1523-1563. p.
- KIRCHHOFF G., BUNSEN R. (1860) Chemical Analysis by Observation of Spectra. *Ann Physr Chem*, 110, 161-189.p.
- KOVÁCS A. B., et al. (2000) Determination of sulphur in plant extracts by ion chromatograph - Hydraulic high-pressure nebulizer - Inductively coupled plasma atomic emission spectrometer (IC/HHPN/ICP-AES). *Comm Soil Sci Plant Anal*, 31, 1941-1948. p.
- LABORDA F., MEDRANO J., CASTILLO J.R. (2000) Data acquisition of transient signals in inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal Chim Acta*, 407, 301-309. p.
- LEDERER M. (1955) Separation of Rear-Earth Elements. *Nature*, 176, 462-463. p.
- LIU H., et al. (1996) Investigation of a high-efficiency nebulizer and a thimble glass frit nebulizer for elemental analysis of biological materials by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. *Spectrochim Acta B*, 51, 27-40. p.
- LOVETT R.J., LEE G.F. (1976) Analysis of Chromium in Natural Waters by Gas Chromatography. *Environ Sci Technol*, 10, 67-71. p.
- LUNDELL G.E.F. (1933) The Chemical Analysis of Things as They Are. *Ind Eng Chem Ana. Ed*, 5, 221-225.p.
- LUO S. K., BERNDT H. (1994) Sample introduction in ICP spectrometry by hydraulic high-pressure nebulization. *Spectrochim Acta B*, 49, 485-492. p.
- MAESTRE S., et al. (1999) Evaluation of several commercially available spray chambers for use in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry *J Anal At Spectrom*, 14, 61-67. p.
- MAHONEY P. P., et al. (1997) Electrospray ionization time-of-flight mass spectrometer for elemental analysis. *Appl Spectr*, 51, 1464-1470. p.
- MATTAUCH J., HERZOG R. (1934) Über einen neuen Massenspektrographen. *Z. Physik*, 895, 786-795. p.
- MATUSIEWICZ H., MROCZKOWSKA M. (2003) Hydride generation from slurry samples after ultrasonication and ozonation for the direct determination of trace amounts of As(III) and total inorganic arsenic by their in situ trapping followed by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *J Anal At Spectrom*, 18, 751-761. p.

- MCLEAN J. A., et al. (1998) Nebulizer diagnostics: fundamental parameters, challenges, and techniques on the horizon (invited lecture) *J Anal At Spectrom*, 13, 829-842. p.
- MONTASER A. (1999) *Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry*, Wiley-VCH, New York.
- MONTASER A., GOLIGHTY D. W. (1987) *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry*, New York, VCH Publishers 660 p.
- MORA J., et al. (1997) Comparative study of several nebulizers in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry: Low-pressure versus high-pressure nebulization. *J Anal At Spectrom*, 12, 445-451. p.
- MORA J., et al. (2003) Liquid-sample introduction in plasma spectrometry *TrAC Trend Anal Chem*, 22, 123-132. p.
- MORTON H. (1868) On monochromatic light *Chem News*, 17, 231. p.
- MOSHIER R.W.SIEVERS R.E. (1965) *Gas Chromatography of Metal Chelates*, Pergamon Press. 95 p.
- MÜLLER J. (1999) Determination of inorganic arsenic(III) in ground water using hydride generation coupled to ICP-AES (HG-ICP-AES) under variable sodium boron hydride (NaBH₄) concentrations. *Fres J Anal Chem*, 363, 572-576. p.
- MYERS D.P., HIEFTJE G.M. (1993) Preliminary Design Considerations and Characteristics of an Inductively-Coupled Plasma-Time-of-Flight Mass-Spectrometer. *Microchem J*, 48, 259-277. p.
- NAKAHARA T. (2005) Development of gas-phase sample-introduction techniques for analytical atomic spectrometry. *Anal Sci*, 21, 477-484. p.
- NIELSEN S., HANSEN E.H. (1997) Determination of As(III) and As(V) by flow injection-hydride generation-atomic absorption spectrometry via on-line reduction of As(V) by KI. *Anal Chim Acta*, 343, 5-17. p.
- O'BRIEN S.-A. E., et al. (2003) Investigation of the direct injection high efficiency nebulizer for axially and radially viewed inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *J Anal At Spectrom*, 18, 910-916 p.
- OLESIK J. W., BATES L. C. (1995) Characterization of aerosols produced by pneumatic nebulizers for inductively coupled plasma sample introduction: effect of liquid and gas flow rates on volume based drop size distributions. *Spectrochim Acta B*, 50, 285-303. p.
- PAUL W. (1993) In *Nobel Prize Lectures in Physics 1981-1990*. Singapore, World Scientific Publishing, 601-622. p.
- PAUL W., STEINWEDEL H. (1953) A new mass spectrometer without magnetic field. *Z. Naturforsch.*, 8A, 448-450. p.
- PAWLISZYN J. (1997) *Solid Phase Microextraction: Theory and Practice*. Wiley-VCH. 247 p.
- POOLE C.F. (2003) New trends in solid-phase extraction. *TrAC Trend Anal Chem*, 22, 362-373. p.

- POSTA J., BERNDT H. (1992) High performance flow/hydraulic high pressure nebulization system (HPF/HHPN) in flame-AAS for improved elemental trace determination in highly concentrated salt solutions. *Spectrochim Acta B*, 47, 993-999. p.
- RATKA A., BERNDT H. (2004) Beam-injection flame furnace AAS: Comparison of different nozzle types for beam generation and application of sub-critical liquid carbon dioxide as carrier and gas pressure pump. *Anal Bioanal Chem*, 378, 416-422. p.
- ROBBINS W.B., CARUSO J.A. (1979) Development of Hydride Generation Methods for Atomic Spectroscopic Analysis. *Anal Chem*, 51, A889-A899. p.
- RODRIGUEZ-VÁZQUEZ J.A. (1974) Quantitative inorganic analysis by gas chromatography. *Anal Chim Acta*, 73, 1-32. p.
- ROJAS I., et al. (2003) Investigation of the direct hydride generation nebulizer for the determination of arsenic, antimony and selenium in inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Anal Bioanal Chem*, 376, 110-117. p.
- ROUTH M. W., TIKKANEN M. W. (1987) Introduction of Solids into Plasmas. In MONTASER, A., GOLIGHTY D. W. (szerk.) *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry*, New York, VCH Publishers 660 p.
- RUSSO R. E., et al. (2002) Laser ablation in analytical chemistry - a review *Talanta*, 57, 425-451. p.
- SCHALDACH G., et al. (2002) Characterization of a cyclone spray chamber for ICP spectrometry by computer simulation *J Anal At Spectrom*, 17, 334-344. p.
- SIEVERS R.E., SADLOWSKI J.E. (1978) Volatile Metal Complexes. *Science*, 201, 217-223. p.
- SLU K.W.M., BEDNAS M.E., BERMAN S.S. (1983) Determination of chromium in seawater by isotope dilution gas chromatography/mass spectrometry. *Anal Chem*, 55., 473-476. p.
- SMICHOWSKI P., FARIÁS S., PEREZ ARISNABARRETA S. (2003) Chemical vapour generation of transition metal volatile species for analytical purposes: Determination of Zn by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry. *Analyst*, 128, 779-785. p.
- STADLBAUER C., et al. (2005) Time-resolved monitoring of heavy-metal intoxication in single hair by laser ablation ICP-DRCMS *Anal Bioanal Chem*, 383, 500-508. p.
- STEFÁNKA Z., et al. (2001) Comparison of sample preparation methods based on proteolytic enzymatic processes for Se-speciation of edible mushroom (*Agaricus bisporus*) samples. *Talanta*, 55, 437-447. p.
- STEPHEN W.I. (1972) *Inorganic Analysis by Gas Chromatography*. Proc. Soc. Analyt. Chem. 137-141. p.
- STEPHENS W. (1946) *Phys. Rev.*, 69, 691. p.
- STIBILJ V., MAZEJ D., FALNOGA I. (2003) A study of low level selenium determination by hydride generation atomic fluorescence spectrometry in water soluble protein and peptide fractions. *Anal Bioanal Chem*, 377, 1175-1183. p.

- STURGEON R. E., LAM J. W. (1999) The ETV as a thermochemical reactor for ICP-MS sample introduction *J Anal At Spectrom*, 14, 785-791. p.
- STURGEON R. E., MESTER Z. (2002) Analytical applications of volatile metal derivatives. *Appl Spectr*, 56, 202A-213A. p.
- TARR M.A., ZHU G., BROWNER R.F. (1993) Microflow ultrasonic nebulizer for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Anal Chem*, 65, 1689-1695. p.
- TAYLOR A., et al. (2002) Atomic spectrometry update. Clinical and biological materials, foods and beverages. *J Anal At Spectrom*, 17, 414-455. p.
- THOMSON J.J. (1899) On the Masses of the Ions in Gases at Low Pressures. *Philos Mag*, 48, 547-567. p.
- TIAN X., EMTEBORG H., ADAMS F.C. (1999) Analytical performance of axial inductively coupled plasma time of flight mass spectrometry (ICP-TOFMS). *J Anal At Spectrom*, 14, 1807-1814. p.
- TODOLI J. L., MERMET J. M. (2005) Elemental analysis of liquid microsamples through inductively coupled plasma spectrochemistry. *TrAC Trend Anal Chem*, 24, 107-116. p.
- TSALEV D.L. (1999) Hyphenated vapour generation atomic absorption spectrometric techniques. *J Anal At Spectrom*, 14, 147-162. p.
- TSALEV D.L., SPERLING M., WELZ B. (2000) Flow-injection hydride generation atomic absorption spectrometric study of the automated on-line pre-reduction of arsenate, methylarsonate and dimethylarsinate and high-performance liquid chromatographic separation of their L-cysteine complexes. *Talanta*, 51, 1059-1068. p.
- UDEN P.C., HENDERSON D.E. (1977) Determination of Metals by Gas Chromatography of Metal Complexes. *Analyst*, 102, 889-916. p.
- VADILLO J., M.LASERNA J. J. (2004) Laser-induced plasma spectrometry: truly a surface analytical tool *Spectrochim Acta B*, 59, 147-161. p.
- VANHAECKE F., MOENS L. (1999) Recent trends in trace element determination and speciation using inductively coupled plasma mass spectrometry. *Fres J Anal Chem*, 364, 440-451. p.
- WANG R.J., MCLAUGHLIN R.L., BRINDLE I.D. (2000) A concentric capillary nebulizer (CCN) for inductively-coupled plasma atomic emission spectrometry. *J Anal At Spectrom*, 15, 1303-1312. p.
- WINTER M.J. (2006) www.webelements.com
- YANG L., MESTER Z., STURGEON R.E. (2002) Improvement in measurement precision with SPME by use of isotope dilution mass spectrometry and its application to the determination of tributyltin in sediment using SPME GC-ICP-MS. *J Anal At Spectrom*, 17, 944-949. p.
- YANG L., MESTER Z., STURGEON R.E. (2003) Comparison of sector field- and quadrupole-ICP-MS for the determination of DBT and TBT in sediment following GC separation. *J Anal At Spectrom*, 18, 1365-1370. p.

9.2 SPME egyensúlyi viszonyaira vonatkozó egyenlet levezetése

Jelen melléklet az

$$n_{sz}^{\infty} = \frac{K_{sz,g} K_{g,m} V_{sz} c_0 V_m}{K_{sz,g} K_{g,m} V_{sz} + K_{g,m} V_g + V_m} \quad (i)$$

egyenlet,

$$c_m^0 V_m = c_{sz}^{\infty} V_{sz} + c_g^{\infty} V_g + c_m^{\infty} V_m \quad (ii)$$

egyenletből, történő levezetését mutatja be ahol,

sz, g és m alsó indexek: a szorbens anyagot, a gőzteret, illetve a mintaoldatot jelentik,

∞ és 0 felső indexek: az egyensúly beálltának időpontjára, illetve a kezdeti időpontra vonatkoznak,

n : a meghatározandó komponens anyagmennyisége

c : a meghatározandó komponens koncentrációja

V : a minta (m), a gőztér (g), vagy a szorbens anyag (sz) térfogata.

$K_{sz,g}$ a szorbens és a gőztér közötti megoszlási hányados

$K_{g,m}$ a gőztér és a mintaoldal közötti megoszlási hányados

A levezetés alapja, hogy a (ii) egyenletet helyettesítéseket alkalmazva olyan formára alakítjuk, hogy abban a koncentrációk közül, csak a szorbensre vonatkozó koncentrációk* szerepeljenek (c_{sz}). A helyettesítésekhez az alábbi összefüggésekből indulunk ki:

$$K_{sz,g} = c_{sz}^{\infty} / c_g^{\infty} \quad K_{g,m} = c_g^{\infty} / c_m^{\infty} \quad (iii, iv)$$

melyekből,

$$K_{sz,g} K_{g,m} = \frac{c_{sz}^{\infty} c_g^{\infty}}{c_g^{\infty} c_m^{\infty}} = \frac{c_{sz}^{\infty}}{c_m^{\infty}} \quad (v)$$

* a levezetés természetesen azonos eredményre vezet akkor is, ha a (iii, iv, v) összefüggések alapján, egységesen c_g , vagy c_m értékekre alakítjuk a (ii) egyenletben szereplő különböző koncentrációkat.

Az egyensúlyi állapotra vonatkozó „∞” felső indexet a továbbiakban elhagyva, a (iii, iv, v) összefüggések alapján tehát:

$$c_g = \frac{c_{sz}}{K_{g,sz}} \quad (\text{vi})$$

$$c_m = \frac{c_{sz}}{K_{g,sz} K_{g,m}} \quad (\text{vii})$$

A (vi, vii) egyenleteket a (ii) egyenletbe helyettesítve:

$$c_m^0 V_m = c_{sz} V_{sz} + \frac{c_{sz} V_g}{K_{g,sz}} + \frac{c_{sz} V_m}{K_{g,sz} K_{g,m}} \quad (\text{viii}_a)$$

$$c_m^0 V_m = c_{sz} \left(V_{sz} + \frac{V_g}{K_{g,sz}} + \frac{V_m}{K_{g,sz} K_{g,m}} \right) \quad (\text{viii}_b)$$

$$c_{sz} = \frac{c_m^0 V_m}{V_{sz} + \frac{V_g}{K_{g,sz}} + \frac{V_m}{K_{g,sz} K_{g,m}}} \quad (\text{viii}_c)$$

$$c_{sz} = \frac{c_m^0 V_m}{\frac{K_{g,sz} K_{g,m} V_{sz} + K_{g,m} V_g + V_m}{K_{g,sz} K_{g,m}}} \quad (\text{viii}_d)$$

$$c_{sz} = \frac{K_{g,sz} K_{g,m} c_m^0 V_m}{K_{g,sz} K_{g,m} V_{sz} + K_{g,m} V_g + V_m} \quad (\text{viii}_e)$$

Innen a szorbens térfogatával (V_{sz}) bővítve a (viii_e) egyenletet, megkapjuk a szorbens rétegben, az egyensúly elérésekor található – a levezetés céljaként megjelölt és az (i) összefüggésben felírt – anyagmennyiséget (n_{sz}).

$$n_{sz} = c_{sz} V_{sz} = \frac{K_{g,sz} K_{g,m} V_{sz} c_m^0 V_m}{K_{g,sz} K_{g,m} V_{sz} + K_{g,m} V_g + V_m}$$

KÖSZÖNETNYÍLVÁNÍTÁS

Ezúton szeretnék köszönetet mondani mindazok szakmai segítségéért és közreműködéséért akik hozzájárultak ahhoz, hogy a négy éve megkezdett munka, végül e dolgozat megszületéséig juthatott.

Elsőként köszönöm témavezetőmnek Dr. Fodor Péternek, az Alkalmazott Kémia Tanszék vezetőjének, akitől kapott személyes támogatás eredményeképpen, részévé válhattam a nevével fémjelzett műhelynek. Mindez a szakmai támogatáson túl azt jelentette: mindig számíthattam a sikeres munkához elengedhetetlen kapcsolatokra, műszerekre, eszközökre, irodalomra és a nemzetközi megmérettetés lehetőségére.

Külön szeretném megköszönni Dr. Mester Zoltánnak a vezetése alatt, az ottawai National Research Council-nél eredményesen eltöltött közel fél évet.

Szeretném továbbá megköszönni Dr. Stefánka Zsoltnak, Dr. Dernovics Mihálynak és Dr. Lu Yang-nak, kutatómunkámhoz nyújtott személyes közreműködésüket, továbbá hasonlóan a Tanszék valamennyi munkatársának, doktorandusz társaimnak, valamint a diplomázóknak, TDK hallgatóknak, akikkel az elmúlt években együtt dolgozhattam.

Doktori munkám elvégzéséhez nyújtott anyagi támogatásért köszönettel tartozom továbbá az alábbi intézményeknek:

- Magyar Állami Doktori Ösztöndíj
- National Research Council, Kanada
- OTKA
- BCE - Élelmiszertudományi Doktori Iskola