

**NAGYHATÉKONYSÁGÚ MINTABEVITELI TECHNIKÁK ALKALMAZÁSI
LEHETŐSÉGEI NYOMELEMEK SPECIÁCIÓS ANALÍZISÉNÉL**

Doktori értekezés tézisei

Stefánka Zsolt

Szent István Egyetem

2003

A doktori iskola

megnevezése: **Élelmiszer-tudományi Doktori Iskola**

tudományága: **Élelmiszertudományok**

vezetője: **Dr. Fekete András**

egyetemi tanár

tudomány(ok) doktora, az MTA doktora

Szent István Egyetem, Budai Campus, Élelmiszertudományi Kar

Fizika- Automatika Tanszék

Témavezető: **Dr. Fodor Péter**

MTA doktora

Szent István Egyetem, Alkalmazott Kémia Tanszék

Az Iskola- és a témavezető jóváhagyó aláírása:

A jelölt a Szent István Egyetem Doktori Szabályzatában előírt valamennyi feltételnek eleget tett, az értekezés műhelyvitájában elhangzott észrevételeket és javaslatokat az értekezés átdolgozásakor figyelembe vette, azért az értekezés nyilvános vitára bocsátható.

.....
Az iskolavezető jóváhagyása

.....
A témavezető jóváhagyása

BEVEZETÉS

A speciációs analitika definíciója és jelentősége

Az elmúlt egy-két évtized kutatási tapasztalatainak tanulsága, s ma már általánosan elfogadott tény, hogy az egyes elemek környezeti szerepe, hatása az élővilágra korántsem egyértelmű, ha csupán az adott elem összkoncentrációja alapján vonunk le következtetéseket. A nyomelemek hatása a biológiai rendszerekre nem csak a szervezetbe jutott elem mennyiségétől függ, hanem annak minőségétől is. A biológiai hatás szempontjából kulcsfontosságú lehet, hogy az adott fém milyen *oxidációs állapotban*, milyen *szerves vagy szervesen komplexben*, milyen *szerves molekulához kötötten* van jelen egy adott rendszerben, mert ez nagymértékben befolyásolja az elem abszorpciójának, eloszlásának, átalakulásának, a biológiai rendszerekre gyakorolt pozitív ill. negatív hatásának és kiürülésének körülményeit. Az analitikai kémia azon új ágát, amely ennek meghatározásával foglalkozik, speciációs analitikának nevezik, mely napjaink analitikai kémiájának egyik legdinamikusabban fejlődő ága. Az elmúlt évtizedben több, mint tízszeresére nőtt az ebben a témában megjelent közlemények száma.

A tudományterület megnövekedett jelentősége a nemzetközi tudóstársadalmat is arra ösztönözte, hogy megteremtse az új tudományterület szókészletét, elősegítve ezzel a zavartalanabb információcserét. Ennek első lépése az alapfogalmak definiálása volt. A 2000. évben megjelent IUPAC közlemény szerint (TEMPLETON 2000):

„Az olyan kémiai komponenseket, amelyek izotóp eloszlásukban, szerkezetükben, oxidációs állapotukban, töltésükben, vagy komplexeik és kovalensen kötött vegyületeik tulajdonságaiban különböznek, kémiai **specieszeknek** nevezzük.”

További definíciók a fent említett IUPAC állásfoglalás szerint:

1. Kémiai speciesz: Egy elem speciális formája amelyet izotóp eloszlása, töltés eloszlása vagy oxidációs állapota és/vagy komplex vagy molekuláris állapota határoz meg.
2. Speciációs analitika: Analitikai tevékenység, melynek célja egy vagy több kémiai speciesz minőségi és/vagy mennyiségi meghatározása egy adott mintában.
3. Egy elem speciációja; speciáció: Egy elem meghatározott speciesz szerinti eloszlása egy adott rendszerben.

A speciációs analitika általam vizsgált területei, a mintabevitel problémái

A speciációs analitika fent említett szerteágazó területei közül munkám során az elemek oxidációs állapotának, szerves molekulákhoz kapcsolt formáinak és izotóp eloszlásának meghatározására alkalmas módszerek kidolgozására koncentráltam. A specieszek detektálására leggyakrabban alkalmazott módszerek (atomabszorpciós spektrometria AAS, atomfluoreszcens spektrometria AFS, induktív csatolású plazma optikai emissziós spektrometria ICP-OES ill. induktív csatolású plazma tömegspektrometria ICP-MS) közül, vizsgálataimhoz atomfluoreszcens spektrométer és induktív csatolású plazma repülési idő tömegspektrométer (ICP-TOFMS) detektorokat használtam.

Az atom- ill. tömegspektrometriai detektálás Achilles-sarka az adott módszer érzékenysége szempontjából a mintabevitel. Az általánosan használt porlasztók - pl. Meinhard-, Babington-porlasztó - mintabeviteli hatásfoka ugyanis nem haladja meg a 2-3%-ot. Ez a tény, mivel a meghatározandó komponensek koncentrációja általánosan a $\mu\text{g-ng/g}$, esetenként a pg/g tartományban mozog, jelentősen behatárolja az analitikusok mozgásterét, nem ritkán dúsítási lépéseket tesz szükségessé.

A spektrometriai nyomelem analízis egy másik nagy problémája, hogy hagyományos mintabeviteli technikát alkalmazva (folyadék halmazállapotú mintából pneumatikus porlasztással) a meghatározandó komponenssel együtt a mintamátrix zavaró komponensei is bekerülnek a detektorba, zavarva ezzel az elemzendő alkotó meghatározását.

Célkitűzés

A fenti problémával szembesülve próbáltam meg doktori munkám során olyan mintabeviteli eljárásokat kidolgozni, amelyek mind az alkalmazott elválasztás-technika, mind a detektálás által támasztott követelményeknek megfelelnek, és mintabeviteli hatásfokuk jóval meghaladja a konvencionálisan használt porlasztókét, valamint szelektívek a meghatározandó alkotóra, így javítva az alkalmazott detektorok kimutatási határát.

A mintabeviteli módszerekkel szemben az alábbi elvárásokat támasztottam:

- A módszer nagy hatékonysággal jutassa a mintát a detektorba, javítva ezzel az analitikai eljárás kimutatási határát, és érzékenységét.
- Lehetőség szerint a mintabevitel szelektív legyen, a mérendő komponens(ek) ezáltal elválasztható(ak) legyen(ek) a minta mátrixától, kiküszöbölve az esetleges zavaró hatásokat.

- Egyszerűen kapcsolható legyen valamely elválasztás-technikai módszerhez, így módon speciációs analitikai feladatokra használható legyen.
- A kialakított rendszer rendelkezzen valódi minták speciációs analíziséhez szükséges analitikai jellemzőkkel (kimutatási határ, linearitás, ismételhetőség stb.)
- Alkalmas legyen több komponens egyidejű elemzésére, ezzel csökkentve a meghatározás költségét, időigényét, növelve az elemzés által szolgáltatott információt.

ANYAG ÉS MÓDSZER

Munkám során a speciációs analitika két területével foglalkoztam, a szerves molekulákhoz kötött ill. szervetlen formában lévő szelén specieszek elválasztásával és szelektív detektálásával, ill. nyomelemek különböző izotópjainak meghatározásával.

Az első esetben nagyhatékonyságú folyadék kromatográfiás (HPLC) elválasztást alkalmaztam atomfluoreszcens detektálással (AFS). A rendszer- és módszerfejlesztés során az elválasztás-technikát és a detektort különböző mintabeviteli technikákkal kapcsoltam össze, úgymint nagynyomású porlasztó (HHPN), hidridképzés előzetes roncsolás nélkül (HG) valamint termikus roncsolással és ibolyán túli fénnel történő besugárzás utáni hidridképzés (TD-UV-HG).

Munkám második részében induktív csatolású plazma repülési idő tömegspektrométer (ICP-TOFMS) detektort használtam gyors tranziens jeleket szolgáltató mintabeviteli technikákkal kombinálva. A két mintabeviteli módszer volfram szálon alapuló elektrotermikus elpárologtatás (WETV) és flow-injection módban használt nagynyomású porlasztó volt (FI-HHPN).

EREDMÉNYEK

HPLC-HHPN-AFS

- Az irodalomban először írtam le olyan speciációs rendszert, amely HPLC-HHPN-AFS kapcsoláson alapul, és három szeleno-aminosav valamint két szerves szelén speciesz meghatározására alkalmas.
- A rendszer optimalálása után megállapítottam annak analitikai teljesítő képességét. Kritikailag értékelve a módszer korlátait a speciációs analitikai felhasználás során.
- Először írtam le a HHPN mintabevitel esetén AFS detektálással tapasztalt komplex mintamátrix okozta háttér jelenségét, amit eddig az irodalomban ilyen kísérleti elrendezés mellett nem dokumentáltak. Ez megnehezíti a minta specieszének azonosítását, és körültekintő háttérkorrekciót tesz szükségessé.
- Mivel szelén specieszekre jelenleg nincs kereskedelmi forgalomban kapható hiteles anyagminta, és független analitikai módszer nem állt rendelkezésemre a mennyiségi és minőségi kiértékelés ellenőrzésére „spiking” módszert használtam. Az eredmények értékelése után megállapítható hogy az elvégzett vizsgálat mind a minőségi mind a mennyiségi kiértékelés esetén kielégítő eredményt adott, így egyértelműen kijelenthető, hogy a kidolgozott HPLC-HHPN-AFS módszer valódi mintákban is alkalmas speciációs feladatok megoldására.

HPLC-HG-AFS

- Olyan új eljárást dolgoztam ki, amely lehetővé teszi szeleno-aminosavak és szelenit nagy érzékenységű meghatározását, az irodalomban előttem nem ismertetett előzetes kezelés nélküli hidridfejlesztést alkalmazva. Mivel az eljárás során a szeleno-aminosavakból előzetes kezelés nélkül fejleszthető hidrid, a rendszer lényegesen egyszerűbben kezelhető, üzemeltetése olcsóbb. Bár a hidridképzés hatásfoka elmarad a száz százaléktól, a rendszer mintabeviteli hatásfoka a hagyományos porlasztásos mintabevitel hatásfokát jóval meghaladja.
- Először írtam le a szeleno-aminosavak hidridképzési hatásfokának mérésére alkalmas módszert, amellyel az irodalomban először határoztam meg az egyes szelén specieszek hidridképzési hatásfokát.

- A módszert szeléntartalmú táplálék-kiegészítő készítmény speciációjára alkalmaztam, és megállapítottam, hogy mind a minőségi mind a mennyiségi meghatározás szempontjából megfelel az analitikai módszerekkel szemben támasztott követelményeknek.

HPLC-TD-UV-HG-AFS

- HPLC elválasztáson és AFS detektáláson alapuló speciációs módszerfejlesztés végső eredményeként egy olyan speciációs analitikai módszert fejlesztettem ki, amely a jobb hidridképzési hatások érdekében a redukációs hőkezelést és ibolyántúli fényel történő besugárzást kombinálja. A módszerrel - összehasonlítva korábban kifejlesztett speciációs technikákkal – jelentős érzékenység- és kimutatási határ-javulás érhető el. Az irodalomban először ismerttettem az UV besugárzás előnyös hatását a szeleno-aminosavak hidridképzési hatásfokára.
- Brazil dó elemzésével igazoltam, hogy a módszerrel elvégezhető a biológia mintákban leggyakrabban előforduló két szeleno-aminosav, a szeleno-cisztin ill. a szeleno-metionin, és a két szervetlen szelénspeciesz (szelenit, szelenát) analízise.

WETV-ICP-TOFMS

- Eddig az irodalomban még nem ismertetett rendszert építettem ki, amely saját fejlesztésű volfram szálon alapuló elektrotermikus elpárologtató rendszer (WETV) és induktív csatolású plazma repülési idő tömegspektrométer (ICP-TOFMS) kapcsolásán alapul. A rendszer jól ötvözi a WETV nagy mintabeviteli hatásfokát ill. az ICP-TOFMS nagyfokú alkalmasságát gyors tranziens jelek mérésére.
- A módszerfejlesztés során 17 elem egyidejű mérésére alkalmas WETV-ICP-TOFMS eljárást dolgoztam ki, amely igen gyors (0,6 s-nál kisebb félértékszélességű) jelek esetén is alkalmas ng - pg ml⁻¹ koncentráció tartományban történő nyomelem analízisre.
- Számos példán bizonyítottam, hogy az ICP-TOFMS készülékkel lehetőség van igen gyors lefutású tranziens jelek esetén is az izotóp arány nagy megbízhatósággal történő meghatározására.
- Mérésekkel igazoltam azt a feltevést, hogy a WETV mintabevitel segítségével egyes tipikusan ICP-MS technikában fellépő zavaró hatások kiküszöbölhetők ill. jelentősen csökkenthetők, amennyiben a zavaró komponens és a meghatározandó elem között illékonyág különbség van. Bebizonyítottam az 56-os tömegszámú ArO⁺ ill. az 52-es tömegszámú ArC⁺ zavaró hatásának csökkenthetőségét.

FI-HHPN-ICP-TOFMS

- A nagynyomású porlasztó és az ICP-TOFMS előnyeit a flow-injection mintabevitelrel egyesítve egy eddig nem publikált gyors nagy érzékenységű nyomelem analitikai módszert fejlesztettem ki. Az ICP-TOFMS kvázi szimultán detektálási képessége miatt a gyors tranziens jelekből is lehetőség van nagyszámú mérendő izotóp (19 elem) meghatározására.
- A CeO/Ce arány csökkentésének példáján megmutattam, hogy a deszolvatáció paramétereinek gondos megválasztásával a plazmában keletkező oxidok okozta zavaró hatás jelentősen csökkenthető.
- Hiteles anyagminták elemzésével bizonyítottam a módszer alkalmasságát összetett mátrixú mintákból történő nyomelem meghatározásra.

Új tudományos eredmények

1. Olyan HPLC elválasztáson és AFS detektáláson alapuló szelénspeciációs rendszert fejlesztettem ki, amely a meghatározandó specieszek minőségétől, mennyiségétől ill. az adott minta mátrixától függően eltérő mintabeviteli módszerekkel használható. Igazoltam, hogy a rendszerfejlesztés egyre javuló eredményekhez és az adott rendszerből kihozható elméletileg legjobb kimutatási határokhoz vezet. A módszerfejlesztés végső eredményeként jelentős, négy nagyságrendnyi kimutatási határ javulást értem el.
2. A HPLC-AFS rendszerben alkalmazott mintabeviteli módszereknél megállapítottam, hogy:
 - a) A HHPN atomfluoreszcens detektorhoz csatolása egyszerűen kivitelezhető, de rendszertechnikai szempontból nem optimális, az így kialakított rendszer viszonylag rossz kimutatási határral és kis zavartűréssel rendelkezik. A HPLC-HHPN-AFS rendszer háttérjele mátrixfüggő, ezért a helyes kiértékeléshez elengedhetetlen az AFS technikánál nem szokványos háttérkorrekció.
 - b) Szeleno-aminosavak előzetes derivatizációs eljárás nélkül is képesek illékony szelén specieszeket képezni. Meghatároztam - az irodalomban elsőként – az egyes szeleno-aminosavak hidridképzési hatásfokát, amely ugyan elmarad a száz százaléktól, de a hagyományos pneumatikus porlasztók mintabeviteli hatásfokát jelentősen meghaladja.
 - c) Az ibolyán túli fényvel történő besugárzás a szeleno-aminosavak hidridképzési hatásfokát jelentősen javítja, míg a szervetlen szelén specieszekét csekély mértékben befolyásolja.
 - d) Azonos szelén koncentráció mellett a különböző szelén specieszek atomfluoreszcens jelének intenzitása eltér egymástól, ami megköveteli az elemzőgörbék specieszenkénti hitelesítését. A jelenség az egyes szelén specieszek hidridképzési hatásfokának és atomizációs sajátosságainak eltéréseivel magyarázható.
3. A kifejlesztett HPLC-AFS csatoláson alapuló speciációs rendszerekkel az öt leggyakrabban vizsgált szelén speciesz (SeMet, SeEt, SeCys₂, szelenát, szelenit) meghatározására alkalmas módszereket dolgoztam ki, melyeket sikeresen alkalmaztam élelmiszer minták (brazil dió, csiperke, szelén tartalmú táplálék-kiegészítő) szelén

speciációjára. Nemzetközi hiteles speciációs anyagminták hiányában a kidolgozott módszerek pontosságát standard addíciós és spiking technikákkal ellenőriztem, és megállapítottam, hogy azok kielégítik a speciációs analitikával szemben támasztott követelményeket.

4. A kifejlesztett ICP-TOFMS detektáláson alapuló rendszereknél a mintabeviteli technikákkal kapcsolatosan megállapítottam, hogy:
 - a) Az először általam leírt WETV-ICP-TOFMS rendszerben a WETV mind rendszertechnikai mind analitikai oldalról ideális mintabeviteli technika, amely nagy mintabeviteli hatásfokkal rendelkezik, rendkívül kis mintaigényű és igen gyors elemzést tesz lehetővé.
 - b) A HHPN összehasonlítva más mintabeviteli eljárásokkal (pneumatikus porlasztás, hidridképzés) a rendszer analitikai teljesítőképességének javulását okozza. A HHPN nagy mintabeviteli hatásfokának köszönhetően flow-injection üzemmódban is használható, ami jelentős mintaigény és analízis idő csökkenést eredményez.
 - c) Más mintabeviteli technikákkal szemben mind a WETV mind a HHPN módszer alkalmas az ICP-MS technikában megjelenő bizonyos zavaró hatások kiküszöbölésére ill. mérséklésére. Ezen zavaró hatások csökkentésének lehetőségét gyakorlati példákon keresztül is igazoltam. Bebizonyítottam az 56-os tömegszámon az ArO^+ ill. az 52-es tömegszámon a ArC^+ zavaró hatásának csökkenthetőségét WETV rendszerrel, ill. a CeO/Ce arány csökkentésének példáján megmutattam, hogy a HHPN utáni deszolvatáció paramétereinek gondos megválasztásával a plazmában keletkező oxidok okozta zavaró hatás jelentősen csökkenthető.
5. Megállapítottam, hogy az ICP-TOFMS az izotópok kváziszimultán detektálása miatt ideális gyors lefutású tranziens jelek mérésére, különösen nagyszámú mérendő izotóp esetén. Ilyen esetben a meghatározandó izotópok száma nem befolyásolja a mérés megbízhatóságát.

PUBLIKÁCIÓS LISTA

Hazai közlemények

Szakmai folyóirat

1. **Stefánka Zs.**, Fodor P., Szelén specieszek meghatározása csiperkegombából. *Anyagvizsgálók Lapja*, **12**, 117. 1999.
2. Ipolyi Ildikó, **Stefánka Zsolt** és Fodor Péter, Módszerfejlesztés szeleno-aminosavak és szelén(IV) közvetlen hidridfejlesztéssel történő meghatározásához, *Magyar Kémiai Folyóirat*, **107**, 31-35, 2001
3. **Stefánka Zsolt**, Fodor Péter, Nyomelem meghatározás vízmintákból – Egy jártassági vizsgálat eredményei, *Anyagvizsgálók Lapja* (2002), 21-23
4. **Stefánka Zsolt**, Dernovics Mihály, Ipolyi Ildikó, Mátyás András, Abrankó László és Fodor Péter, HPLC-UV-HG-AFS módszer szeleno-aminosavak és szervetlen szelén specieszek meghatározására, *Anyagvizsgálók Lapja*, 2003; (13) 1:23-27

Konferencia kiadvány

1. Száraz L., **Stefánka Zs.**, Divinyi Zs., Vitányi Gy., Lelik L., Maráz A., Fodor P., Bartha E., Pais I., Titán kötődésének vizsgálata *saccharomices cerevisiae* sejtek RNS bázisaihoz, poszter Vas Károly Tudományos Ülésszak, 1996
2. Ipolyi I., **Stefánka Zs.**, Fodor P., Multielemes speciációs rendszerek fejlesztése arzén és szelén módosulatok szimultán meghatározására, 43. MSV Kiadványa (Zalaegerszeg), előadás, **51**, 2000
3. **Stefánka Zs.**, Ipolyi I., Fodor P., Módszerfejlesztés szeleno-aminosavak és SeIV meghatározásához direkt hidridfejlesztéssel HPLC-HG-AFS rendszeren, 43. MSV Kiadványa (Zalaegerszeg) előadás, **96**, 2000
4. Dernovics M, **Stefánka Zs.**, Ipolyi I és Fodor P, Mintaelőkészítési módszerek összehasonlítás szelénrel dúsított csiperkegomba módosulat-analitikai vizsgálatához, 44. MSV (Baja), előadás, **29**, 2001
5. **Stefánka Zs.**, Dernovics M, Ipolyi I és Fodor P, Mintabeviteli technikák összehasonlítása biológia minták szelén speciációjánál, 44. MSV (Baja), előadás, **106**, 2001
6. Abrankó László, Ipolyi Ildikó, **Stefánka Zsolt** és Fodor Péter, Az induktív csatolású plazma-repülési idő tömegspektrometria (ICP-TOFMS) analitikai alkalmazhatósága, 45. MSV (Siófok) 2002
7. **Stefánka Zsolt**, Körelemzések kiértékelése, Analitikai Napok, előadás, **23**, 2003

Külföldi közlemények

Szakmai folyóiratok

1. Ipolyi I., **Stefánka Zs.**, Fodor P., Speciation of Se(IV) and the Selenoamino Acids by HPLC-direct HG-AFS System, *Analytica Chimica Acta* 2001, 435, 367-375
2. **Zs. Stefánka**, I. Ipolyi, M. Dernovics and P. Fodor, Comparison of sample preparation methods based on proteolytic enzymatic processes for Se-speciation of edible mushroom (*Agaricus bisporus*) samples, *Talanta* 55, (2001), 437-447
3. M. Dernovics, **Zs. Stefánka** and P. Fodor, Improving selenium extraction by sequential enzymatic processes for Se-speciation of selenium-enriched *Agaricus bisporus*, *Anal Bioanal Chem* 372, (2002), 473–480
4. N. H. Bings, **Zs. Stefánka**, and S. R. Mallada Flow injection electrochemical hydride generation inductively coupled plasma time-of-flight mass spectrometry for the simultaneous determination of elements forming hydride, *Analytica Chimica Acta*, 479, (2003), 203-214
5. E. T. Bodó, **Zs. Stefánka**, I. Ipolyi, Cs. Sörös, M. Dernovics and P. Fodor, Preparation of Laboratory Reference Material (LRM) for selenium speciation, *Anal Bioanal Chem.* (accepted for publication)

Konferencia kiadványok

1. Ipolyi I., **Stefánka Zs.**, Fodor P., Simultaneous Se and As Speciation Using an HPLC-HG-AFS System 10th Biennial National Atomic Spectroscopy Symposium (Sheffield), poszter, **222**, 2000
2. Ipolyi I., **Stefánka Zs.**, Fodor P., Possibilities of simultaneous Se and As speciation using HPLC-AFS system, 4th Euroconference on Environmental Analytical Chemistry (Visegrád), előadás, **82**, 2000
3. Ildikó Ipolyi, Mihály Dernovics, **Zsolt Stefánka**, Péter Fodor Investigation of matrix effects occurring during the Se speciation of *Agaricus bisporus* with HPLC-HHPN-AFS system., European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry (Lillehammer), poszter, **44**, 2001
4. **Zs. Stefánka**, I. Ipolyi, M. Dernovics, P. Fodor, Comparison of sequential sample preparation methods for Se-enriched *Agaricus bisporus*, Second International Conference on Trace Element Speciation in Biomedical, Nutritional and Environmental Sciences (Munich-Neuherberg), előadás, **48**, 2001
5. P. Fodor, I. Ipolyi, **Zs. Stefánka**, M. Dernovics: New directions and results on speciation analysis at the Department of Applied Chemistry of the Szent István University, X. Hungarian-Italian Symposium on spectrochemistry – Trace substances in the Biosphere, (Eger), előadás, 2001
6. N. H. Bings, **Zs. Stefánka**, S. R. Mallada, Flow injection electrochemical hydride generation inductively coupled plasma time-of-flight mass spectrometry for the simultaneous determination of elements forming hydride, 2002 Conference on Plasma Spectrochemistry, (Scottsdale, USA), poszter, 2002
7. M. Dernovics, A. Mátyás, I. Ipolyi, **Zs. Stefánka** and P. Fodor, A complex speciation study of a sample with high SeMet-content: brazil nuts (*Bertholletia excelsa*), 11th Biennial National Atomic Spectroscopy Symposium (Loughborough), előadás, 2002

8. N. H. Bings, **Zs. Stefánka**, ICP-TOFMS in combination with electrothermal vaporization from a W-coil for the analysis of minute amount of samples, 12th Euroanalysis, (Dortmund), poszter,,**363**, 2002
9. **Zs. Stefánka**, L. Abrankó and P. Fodor: Flow injection ICP Time-of-flight spectrometry coupled to hydraulic high pressure nebulizer for the analysis of low volume biological samples, European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry (Garmisch-Partenkirchen), poszter, **195**, 2003
10. N. H. Bings, **Zs. Stefánka**: Analysis of whole blood and serum samples by tungsten coil electrothermal vaporization in combination with inductively coupled plasma time-of-flight mass spectrometry, European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry (Garmisch-Partenkirchen), poszter, **380**, 2003
11. E.T.Bodó, M. Dernovics, **Zs. Stefánka** and P. Fodor: Preparation of Laboratory Reference Material (LRM) for selenium speciation, European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry (Garmisch-Partenkirchen), poszter, **401**, 2003