

Doktori értekezés PhD fokozat elnyerésére



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

Jelölt : Üveges Márta

Témavezetők : Dr. Fodor Péter és Dr. Dernovics Mihály

Készült:

Budapesti Corvinus Egyetem

Alkalmazott Kémia Tanszék

Budapest, 2008

A doktori iskola

megnevezése : Élelmiszertudományi Doktori Iskola

tudományága : Élelmiszertudományok

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

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

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

Az iskola és a témavezetők jóváhagyó aláírása :

.....
Az iskolavezető jóváhagyása

.....
A témavezető jóváhagyása

.....
A témavezető jóváhagyása

A Budapesti Corvinus Egyetem Élettudományi Területi Doktori Tanács

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

BÍRÁLÓ BIZOTTSÁG :

Elnöke

Biacs Péter, DSc

Tagjai

Hoschke Ágoston, CSc

Borszéki János, CSc

Fári Miklós, DSc

Opponensek

Bartha András, PhD

Posta József, DSc

Titkár

Abrankó László, PhD

Szeretteimnek hálás köszönettel...

„Tudásunk egy csepp, amit nem tudunk, az egy egész óceán.”

(Isaac Newton)

TARTALOMJEGYZÉK

TARTALOMJEGYZÉK	7
RÖVIDÍTÉSEK	11
1. BEVEZETÉS	13
2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS	17
2.1. AZ IZOTÓPARÁNY	17
2.1.1. Mi az izotóp	17
2.1.2. Izotópok kialakulása a természetben.....	18
2.1.3. Az izotópok felfedezése.....	18
2.1.4. Az izotópok alkalmazása	19
2.1.4.1. Stabil izotópok meghatározásának alkalmazhatósága	20
2.1.4.2. Izotóphígítás stabil izotópokkal	22
2.2. AZ IZOTÓPARÁNY MÉRÉSE	28
2.2.1. Izotóparány mérésre alkalmas műszeres analitikai technikák	28
2.2.1.1. Tömegspektrometriás módszerek	28
2.2.2. Az izotóparány mérését befolyásoló tényezők ICPMS analízis során.....	34
2.2.2.1. Az izotóparány mérés pontosságát befolyásoló tényezők.....	34
2.2.2.2. Az izotóparány mérés precizitását befolyásoló tényezők	39
2.2.3. Kapcsolt analitikai technikák	41
2.3. SZERVES ÓNVEGYÜLETEK	44
2.3.1. Szerves ónvegyületek alkalmazásának története	44
2.3.2. Kémiai és fizikai tulajdonságok.....	45
2.3.3. Butilezett ónszármazékok a környezetben.....	47
2.3.3.1. Butilezett ónszármazékok biológiai hatása.....	47
2.3.3.2. Felhasználásuk és szennyező források.....	50
2.3.3.3. Butil-ón komponensek a környezetben.....	51
2.3.3.4. Tributil-ón alkalmazására vonatkozó szabályozások.....	55
2.3.3.5. Szerves-ón vegyületek jelenléte és vizsgálata Magyarországon.....	55
2.3.4. Butilezett ónszármazékok analitikai meghatározása.....	57
2.3.4.1. Mintavétel	57
2.3.4.2. Butilezett ónszármazékok stabilitása a minták tárolása során	58
2.3.4.3. Mintaelőkészítés.....	59
2.3.4.4. Elválasztástechnika	64
2.3.4.5. Detektálás.....	67
2.3.4.6. Az ónspeciációs mérések minőségbiztosítása	68
2.4. A STRONCIUM	71
2.4.1. A stroncium kémiai és fizikai tulajdonságai	71
2.4.2. Stroncium a környezetben.....	72
2.4.3. Stroncium $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparány alkalmazási területei.....	73
2.4.4. A $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparány analitikai meghatározása.....	76
2.4.4.1. Mintaelőkészítés.....	76
2.4.4.2. A $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparány mérésére alkalmas detektorok.....	79
2.4.4.3. A mátrixelválasztó rendszerek és a detektor összekapcsolása.....	80
2.4.4.4. A $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparány mérés minőségbiztosítása	81
3. CÉLKITÚZÉSEK	85
4. ANYAG ÉS MÓDSZER	87
4.1. ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK ÓNSPECIÁCIÓS ANALÍZISHEZ	87
4.1.1. A kísérletek helye.....	87

4.1.2. Felhasznált eszközök, vegyszerek, standardok, hiteles anyagminták	87
4.1.3. Mintavétel	89
4.1.3.1. Tengeri minták	89
4.1.3.2. Édesvízi minták	89
4.1.4. Mintaelőkészítés GC-ID-ICPMS méréshez	89
4.1.4.1. Tengervíz minta előkészítése	89
4.1.4.2. Tengeri és édesvízi üledék minták előkészítése	90
4.1.4.3. Tengeri és édesvízi biológiai minták előkészítése	90
4.1.5. Az ónspeciációs mérések során alkalmazott kapcsolt rendszerek, berendezések	91
4.1.5.1. Tengeri minták vizsgálata	91
4.1.5.2. Édesvízi minták vizsgálata	92
4. 2. STRONCIUM IZOTÓPARÁNY ANALÍZISÉHEZ HASZNÁLT ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK	94
4.2.1. Kísérletek helye	94
4.2.2. Felhasznált anyagok, vegyszerek, standardok, hiteles anyagminták	94
4.2.3. Stroncium izotóparány mérése során vizsgált minták	94
4.2.4. Mintaelőkészítés stroncium izotóparány vizsgálatához	94
4.2.5. Stroncium izotóparány mérésekor alkalmazott kapcsolt rendszerek, berendezések	95
5. EREDMÉNYEK.....	99
5.1. A GC-ICPMS KAPCSOLT RENDSZER MŰKÖDÉSI PARAMÉTEREINEK OPTIMALIZÁLÁSA	99
5.1.1. A száraz plazma mátrixtűrésének és a xenon alkalmasságának vizsgálata ön jelének modellezésére	99
5.1.2. Ionképződést befolyásoló tényezők (plazmateljesítmény és make up gáz áramlási sebesség) vizsgálata	102
5.1.3. Ionbevittelt befolyásoló tényezők (mintabeviteli mélység és az ion lencsék)	104
5.1.4. Konklúzió	106
5.2. BUTILEZETT ÓNVEGYÜLETEK MEGHATÁROZÁSA KÖRNYEZETI MINTÁKBAN	107
5.2.1. Spanyolországi tengeröblökből származó minták vizsgálata	107
5.2.1.1. A GC-ID-ICPMS módszer analitikai teljesítményjellemzői	107
5.2.1.2. Mérések minőségbiztosítása	110
5.2.1.3. Butilezett ónkomponensek koncentrációja tengeri mintákban	110
5.2.2. Magyarországról származó édesvízi minták vizsgálata	113
5.2.2.1. A GC-ID-ICPMS módszer analitikai teljesítményjellemzői	114
5.2.2.2. Mérések minőségbiztosítása	114
5.2.2.3. Butilezett ónkomponensek koncentrációja édesvízi mintákban	116
5.3. BUTILEZETT ÓNVEGYÜLETEK STABILITÁSÁNAK VIZSGÁLATA	118
5.3.1. Tesztminták készítése	118
5.3.2. A tesztminták GC-ID-ICPMS vizsgálata	118
5.3.3. Eredmények	119
5.4. A FI-SR/MÁTRIXELVÁLASZTÁS-MC-ICPMS MÓDSZER TOVÁBBFEJLESZTÉSE STRONCIUM IZOTÓPARÁNY SPÁRGA MINTÁKBÓL TÖRTÉNŐ MEGHATÁROZÁSÁRA	122
5.4.1. Az on-line-FI-Sr/mátrixelválasztás-MC-ICPMS kapcsolt rendszer továbbfejlesztése ..	122
5.4.1.1. Az „alaprendszer” bemutatása	122
5.4.1.2. Az „alaprendszer” automatizálása	123
5.4.1.3. Az automatizált mérőrendszer tesztelése	124
5.4.1.4. Méretcsökkentés	126
5.4.1.5. A Sr/Rb elválasztás hatékonyságának vizsgálata	130
5.4.2. Spárga minták $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparányának vizsgálata a továbbfejlesztett módszerrel	132
5.4.2.1. A mérés pontosságát befolyásoló spektrális és mátrixből eredő interferenciák	132
5.4.2.2. A $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparány vizsgálata során alkalmazott adatkiértékelés	133
5.4.2.3. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparányok az osztrák és magyar spárgamintákban	138
5.4.3. Összefoglalás	142

6. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK	145
7. ÖSSZEFOGLALÁS	149
8. SUMMARY	153
I. MELLÉKLET	155
I.1. Izotópok mérésére alkalmas analitikai technikák	155
I.2. Kvadrupól (a) és kettős fókuszálású (b) tömegspektrométerrel felszerelt ICP-MS készülékek sematikus rajza	156
I.3. Szerves ón komponensek (Organic Tin Compounds, OTC) általános szennyező forrásai az emberi szervezetre számára	157
I.4. Az észak-spanyolországi Asztúria tartományában található Castropol-tengeröböl apály idején; az 1-20-ig számozott pontok a vízminta vételi helyeket, míg a négyzet alakú számozott pontok az üledék minták mintavételi helyét jelölik	159
II. MELLÉKLET	161
Irodalomjegyzék.....	161
III. MELLÉKLET	173
Publikációk.....	173
KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS	175

RÖVIDÍTÉSEK

<u>Rövidítés</u>	<u>Angol megfelelő</u>	<u>Magyar megfelelő</u>
IDA.....	Isotope Dilution Analysis.....	Izotóphígításos vizsgálat
ID.....	Isotope Dilution.....	Izotóphígítás
IDMS.....	Isotope Dilution Mass Spectrometry.....	Izotóphígítás tömegspektrometria
MS.....	Mass Spectrometry.....	Tömegspektrometria
SSMS.....	Spark Source Mass Spectrometry.....	Szikra forrású tömegspektrometria
LIMS.....	Laser Ionization Mass Spectrometry.....	Lézerionizációs tömegspektrometria
GDMS.....	Glow Discharge Mass Spectrometry.....	Koronakisüléses tömegspektrometria
SIMS.....	Secondary Ion Mass Spectrometry.....	Másodlagos ion tömegspektrometria
RIMS.....	Resonance Ionization Mass Spectrometry.....	Rezonancia ionizációs tömegspektrometria
AMS.....	Accelerator Mass Spectrometry.....	Gyorsító tömegspektrometria
IRMS.....	Isotope Ratio Mass Spectrometry.....	Izotóp arány tömegspektrometria
EL.....	Electron Impact.....	Elektron ütközés
TIMS.....	Thermal Ionization Mass Spectrometry.....	Hőionizációs tömegspektrometria
ICPMS.....	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry	Induktív csatolású plazma tömegspektrométer
GC.....	Gas Chromatography.....	Gázkromatográfia
HPLC.....	High Performance Liquid Chromatography.....	Nagyhatékonyságú folyadékkromatográfia
LA.....	Laser Ablation.....	Lézer elpárologtatás
ESA.....	Electrostatic Analyzer.....	Elektrosztatikus analizátor
MC-ICPMS.....	Multicollector - Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry	Többdetektoros induktív csatolású plazma tömegspektrométer
TOF-MS.....	Time of Flight Mass Spectrometry.....	Repülési idő tömegspektrométer
GC-MS.....	Gas Chromatography Mass Spectrometry.....	Gázkromatográfia tömegspektrometria
CE.....	Capillary Electrophoresis.....	Kapilláris elektroforézis
ETV.....	Electro Thermal Vaporization.....	Elektrotermikus elpárologtatás
MBT.....	Monobutyltin.....	Monobutil-ón
DBT.....	Dibutyltin.....	Dibutil-ón
TBT.....	Tributyltin.....	Tributil-ón
TTBT.....	Tetrabutyltin.....	Tetrabutil-ón
TeEtT.....	Tetraethyltin.....	Tetraetil-ón

IMO.....	International Maritime Organization.....	Nemzetközi Tengeri Szervezet
US EPA.....	Environmental Protection Agency of the..... United States	Amerikai Környezetvédelmi Ügynökség
ICPDR.....	International Commission for the Protection of the Danube River	Duna-védelmi Nemzetközi Bizottság
SFE.....	Supercritical Fluid Extraction.....	Szuperkritikus folyadék extrakció
ASE.....	Accelerated Solvent Extraction.....	Gyorsított oldószeres extrakció
PLE.....	Pressurized Liquid Extraction.....	Túlnyomásos folyadék extrakció
SPME.....	Solid Phase Microextraction.....	Szilárdfázisú mikroextrakció
SDME.....	Single Drop Microextraction.....	Egy csepp mikroextrakció
MIPS.....	Molecularly Imprinted Solid-Phase..... Extraction	Molekuláris lenyomatú mikroextrakció
CT-QFAAS.	Cold Trap - Quartz Furnace-Atomic Absorption Spectrometry	Hideg csapdás kvarc kemencés atomabszorpciós spektrometria
HG.....	Hydride Generation.....	Hidridképzés
CCQM.....	Consultative Committee for Amount of Substance – Metrology in Chemistry	Anyagmennyiség Tanácsadó Testület – Méréstan a Kémiában
SFC.....	Supercritical Fluid Chromatography.....	Szuperkritikus folyadékkromatográfia
NMR.....	Nuclear Magnetic Resonance.....	Mágneses magrezonancia
DRC.....	Dynamic Reaction Cell.....	Dinamikus reakciócella
QC.....	Quality Control.....	Minőségellenőrzés
ICP-Q-MS...	Inductively Coupled Plasma - Quadrupole –.... Mass Spectrometer	Induktív csatolású plazma-kvadrupól-tömeg spektrométer
FI.....	Flow Injection.....	Áramló oldatos injektálás
PTFE.....	Polytetrafluoroethylene.....	Politetrafluor-etilén
TIC.....	Total Ion Current.....	Teljes ionáram
FI-Sr/.....	Flow Injection-Strontium/Matrixseparation-..... mátrixelvá- lasztás-MC- ICPMS	Áramló oldatos- stroncium/mátrixelválasztás- többdetektoros induktív csatolású plazma tömegspektrométer

1. BEVEZETÉS

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

Az izotópokat létezésük ismerete óta számtalan ipar- és tudományterületen használják fel a legkülönbözőbb vizsgálatokhoz. Megkülönböztetünk stabil és radioaktív izotópokkal végzett vizsgálatokat. Ismerünk izotóparány mérésén alapuló, jelzőizotópos, ill. izotóphígításos módszereket, melyeket többek között a környezeti, geológiai, kozmológiai vizsgálatokhoz, nukleáris tevékenységekhez és azok ellenőrzéséhez, biokémiai folyamatok vizsgálatához vagy mennyiségi meghatározásokhoz alkalmaznak.

Az ún. „szerves izotóphígítás” népszerű, elterjedt technika, melyben organogén elemek stabil izotópjával (pl. D, ^{13}C , stb.) jelzett molekulákat használnak fel szerves kémiai folyamatok vizsgálata során. Az izotóphígítási technika alkalmazási köre napjainkra kiszélesedett. Olyan molekulák előállítására is lehetőség nyílt, melyek nem organogén elemek stabil izotópjával, hanem azoktól eltérő heteroelemek (pl. Cr, Se, Hg, Sn, stb.) stabil izotópjával vannak jelezve. Ezáltal a technika átlépte határait és új analitikai technikákban kapott teret. Ezek közé tartozik a módosulatanalitika, melynek feladata egy adott elem különböző molekuláris formáinak szelektív meghatározása. Az így létrejött ún. „szervetlen izotóphígítás” segítségével elvégezhető a vizsgált elem-speciesz minőségi azonosítása, mennyiségi meghatározása, a minta-előkészítés során végbement bomlási folyamatok ellenőrzése, stb. Az izotóphígítási technika nagy előnye, hogy elsődleges, abszolút módszer révén, a mennyiségi analízishez nincs szükség kalibrációra. Miután a mintában a vizsgálandó elem-speciesz és az izotópeloszlásában módosított (az elem azonos/vizsgálandó módosulatát tartalmazó) adalék között kialakul az izotópegyensúly, elegendő az adalékolt minta adott izotóparányát megvizsgálni. Ezzel a technikával, pontosabb, precízebb eredményt, valamint kis kimutatási határokat érhetünk el a hagyományos kalibrációval szemben. Ha a vizsgálandó elem-speciesz kis koncentrációban van jelen a mintában, az előbb említett teljesítményjellemzőkre szükség van a mérés során. Ezzel a problematikával találkozunk butilezett-ön komponensek környezeti mintákban történő meghatározása során is. Legfőképpen hajófestékek

hatóanyagaként ismert tributil-ón és annak bomlástermékei (monobutil-ón és dibutil-ón komponensek) a vízi élőlényekre — kis koncentrációban (ng/l) — kifejtett toxikus hatásuk miatt felkerültek az Európai Unió által összeállított elsőbbségi veszélyes anyagok jegyzékébe, melyet a 2455/2001EK határozatban rögzítettek. Vizsgálatukat megnehezíti, hogy a környezetben (pl. tengervízben, édesvízben) kis koncentrációban (ng/l) vannak jelen, így meghatározásuk hagyományos kalibrációs technikákkal nehezen megvalósítható. A szervesetlen izotóphígítás segítségével azonban lehetőség nyílik a toxikus butil-ón komponensek pontos, precíz és érzékeny meghatározására környezeti mintákban is.

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

Az izotópok ilyen sokrétű használhatósága a felfedezésükkel együtt megjelenő mérőrendszerek fejlődésének tulajdonítható. A stabil izotópok mérésére alkalmas analitikai technikák közül a tömegspektrométer az, amelyet közel egy évszázada használnak kémiai elemek izotóparányának meghatározására. Az izotóparány mérésre alkalmazott tömegspektrométerek közül a legdinamikusabban talán az induktív csatolású plazma tömegspektrométerek (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICPMS*) fejlődnek. Az ICPMS alkalmazásával a kémiai elemek, izotópok kiemelkedően precíz, pontos és érzékeny analízise valósul meg, mely mindkét mérési technika esetén elengedhetetlenül fontos. Az említett (butil-ón és $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparány) vizsgálatok

összetettsége miatt az ICPMS készülékeket, sok esetben, más analitikai készülékekkel csatolják össze. A csatolás eredményeképpen megvalósítható a zavaró mintamátrix mérendőtől való elválasztása, valamint a mérendő elem (és módosulatainak) dúsítása és szelektív elválasztása, mely által javítható a mérési eredmény megbízhatósága és az adott elem kimutatási határa.

Dolgozatomban egy témán belül alapvetően két — nagy terjedelmű irodalmi alapokon nyugvó — kutatási munkáról számolok be, így az „Irodalmi áttekintés” című fejezet terjedelme az előírtnál kissé hosszabb.

Ezúton szeretném megemlíteni, hogy dolgozatom egyes szám első személyben íródott, de kísérleti munkáimat több munkatársammal közösen végeztem, mely a közös publikációs tevékenységekben is megnyilvánul. Segítségüket a Köszönetnyilvánítás című fejezetben méltatom.

2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

2.1. Az izotóparány

2.1.1. Mi az izotóp

Az *izotóp* görög eredetű szó, az *izosz*=egyenlő és a *toposz*=hely szavakból tevődik össze. Jelentése a periódusos rendszer azonos helyén álló ugyanazon kémiai elem nuklidjaira utal. Olyan nuklidokra, melyek rendszáma (protonszáma) megegyezik, de az atommag eltérő számú neutronokat tartalmaz, ezáltal tömegük különbözik. Gyakorlatilag egyazon kémiai elem különböző módosulatainak tekinthetők. Egy elem természetes előfordulásban izotópjai keverékéből áll. Kémiai tulajdonságaik (eltekintve a legkönnyebb elem, a hidrogén tulajdonságainak eltéréseitől) megegyeznek, fizikai tulajdonságaikban azonban (tömeg, mágneses momentum, forgatónyomaték és térfogat) eltérések mutatkoznak. Meg kell azonban említeni, hogy a természetben található „tisza elemek” is, melyeknek csak egyetlen stabil izotópját figyelték meg (Al, Mn, Co, As, stb.). Az összes többi elem keverékelem, amely két vagy több különböző izotópból tevődik össze. Különösen a páros rendszámú elemek között található olyanok, melyeknek több (öt-tíz) izotópjuk is van. A fent említett „tisza elemek” a berillium kivételével mind páratlan rendszámúak [Neumüller 1981].

Egy elem különböző izotópjainak kémiai és fizikai sajátságai között eltérések mutatkoznak, ha a különböző izotópok tömege eltér a relatív atomtömegtől. Az ismert jelenséget izotóphatásnak nevezzük. Különösen a kis rendszámú, relatíve nagy tömegkülönbségű izotópok esetében lépnek fel jelentős kémiai és fizikai tulajdonságbeli eltérések. Például a ^1H és ^2H nagyobb eltérést mutat, mint a ^{18}O és a ^{16}O , annak ellenére, hogy a tömegkülönbség az oxigén izotópjánál kétszer nagyobb. A kémiai izotóphatás abban nyilvánul meg, hogy ugyanaz a molekula, az elem nagyobb tömegű izotópjával erősebb kötést létesít, mint a könnyebb izotópjával.

Szintén a fent említett fizikai jellemzőnek — az izotópok közötti tömegkülönbségeknek — tulajdonítható, hogy egy atom különböző izotópjainak természetben való eloszlása nem mindig állandó. A jelenség az ún. izotópfractionálódás, melynek lényege, hogy a viszonylag nagy tömegkülönbségek miatt megoszlás jön létre az izotópok között. Hatása egyensúlyi folyamatok (pl. párolgás, kondenzáció, kristályosodás, stb.), kinetikus folyamatok (pl. diffúzió), illetve a biológiai folyamatok során egyaránt észlelhető [Faure et al. 2004].

A természetben előforduló stabil izotópokon kívül jelen vannak még instabil izotópok is, melyek természetes vagy mesterséges úton (többnyire magreakciók folytán) jönnek létre. Utóbbit szokás radioaktív izotópnak nevezni, hiszen valamilyen sugárzás kibocsátása közben stabil izotóppá

alakul át. Mivel munkám során kísérleteimhez radioaktív izotópokat nem használtam, ezért azok részletes tárgyalásától eltekintek.

Az izotópok jelölése nemzetközileg bevezetett rendszer alapján történik. Tömegszámukat, és ha szükséges, rendszámukat a vegyjel mellé írt bal felső ill. alsó indexbe írt számokkal jelöljük. A molekulában lévő atomok számát és töltését is feltüntethetjük a jobb alsó és felső indexbe írt számokkal, pl. ${}^{14}_7\text{N}_3^{-}$ (14-es tömegszámú, 7 rendszámú, 1-szeres negatív töltésű, 3 nitrogénatomból felépülő azidion) [Conelly et al. 2005].

2.1.2. Izotópok kialakulása a természetben

A korszerű természettudományos ismeretek szerint az elemek a csillagokban születnek. Napunk és a csillagok tömegét legnagyobb részben a legkönnyebb elem, a hidrogén alkotja. A Napban uralkodó rendkívüli hőmérséklet- és nyomásviszonyoknak köszönhetően a hidrogén atomok hélium atomokká „olvadnak össze”, hélium atommag keletkezik. A folyamat energia-felszabadulással jár, ebből az energiából származik az a fény is, amely nélkül nem lenne élet a Földön. A hélium atommagok is reakcióba lépnek egymással, így milliárd évek alatt, egymást követő magreakciók, átalakulások során valamennyi könnyű elem megszületett a vasig bezárólag. A vasnál nehezebbek születése másképp ment végbe. Milliárdnyi év „munkája alatt” megöregedett nagytömegű csillagok a másodperc tört része alatt összeomlanak, melynek következménye a szupernóva-robbanás. A protonok nagy része neutronokká alakul át, melyeket a már kialakult elemek befognak. Egymást követő lépésekben létrejönnek a nehéz elemek. Az elemeket létrehozó magfizikai folyamatokban stabil és sugárzó izotópok egyaránt keletkeznek. A csillagközi térben tehát megjelenik valamennyi elem az összes (sugárzó és/vagy stabil) izotópjával [Vértes et al. 2004].

2.1.3. Az izotópok felfedezése

Az ember természeténél fogva mindig is kíváncsi volt az őt körülvevő világra és annak törvényszerűségeire. Az anyagi lét kutatása során kiderült, hogy a körülöttünk lévő világot elemi részecskék építik fel. A régi görögök az anyagot valamiféle oszthatatlan építőköből (atomokból) állónak képelték. A XIX. század elején Dalton, kutatásai során arra a következtetésre jutott, hogy minden elem alapegységekből épül fel, olyan végső (és oszthatatlan) részecskékből, amelyek valamely meghatározott elemre jellemzőek. 1896-ban Becquerel kezdeményezésére megkezdett kutatás során Pierre és Marie Curie felfedezte a természetes radioaktivitást. Egy évre rá, 1897-ben J.J. Thomson felfedezte az elektronokat. A radioaktivitás révén bizonyítékot nyert, hogy nem az atom az anyag legkisebb építőköve. Az atom maga is összetett, különböző elemi részecskékből áll,

vagyis tovább osztható. A felfedezést Rutherford kísérletei is alátámasztották, egyúttal atommodell elméletét is felállította. Az izotópok létezésére Thomson kísérlete által derült fény 1913-ban, amikor az általa készített korai parabolikus tömegspektrográffal meg tudta különböztetni a ^{20}Ne és ^{22}Ne izotópokat. További kísérleteket Aston és Dempster, Thomson tanítványai végeztek ebben a témakörben. Fény derült arra is, hogy a kémiai elemeknek több, eltérő tömegű izotópjai lehetnek és ezek relatív izotópgyakoriságát, valamint pontos tömegét meg lehet határozni tömegspektrométerrel. 1933-ra 66 elem 183 izotópját fedezték fel a Dempster által kifejlesztett mágneses szektorterű tömegspektrométerrel. Ezt követően, 1934-ben, Frédéric Joliot és Irène Joliot-Curie felfedezte a mesterséges radioaktivitást. Kísérletük által bizonyíthatóvá vált, hogy minden elemnek előállítható több sugárzó izotópjja. Újabb nagy előrelépést jelentett Enrico Fermi felismerése: az atommagok legszívesebben kisenergiájú, lassú neutronokat fognak be. Sorra besugározták neutronokkal a különböző elemek atommagjait, ezek a kísérletek vezettek el az atommaghasadás felfedezéséig. Megnyílt az út az atomreaktor és az atombomba létrehozása felé, valamint olyan mérési technikák kidolgozása valósult meg, melyek nagy áttörést jelentettek a legtöbb tudományágban. Időközben, (1931) Urey felfedezi a nehézhidrogént, a deutériumot ($\text{D}=\text{}^2\text{H}$). Rudolf Schönheimer, Urey-val való találkozását követően, az első kutatók közé tartozott, aki stabil izotópokat alkalmazott biokémiai vizsgálatokban nagy sikerrel. Őt munkatársa, David Rittenberg követte, akivel párhuzamosan Hevesy György is a radioaktív nyomjelzés technikáját dolgozta ki biológiai rendszerekben. Hevesy 1923-ban növényekben, 1934-től állatokban lejátszódó biológiai folyamatokat vizsgált és felfedezte a hafniumot. Többek között az élőlények vízfelvételét, a foszfor- és a vasanyagcserét tanulmányozta.

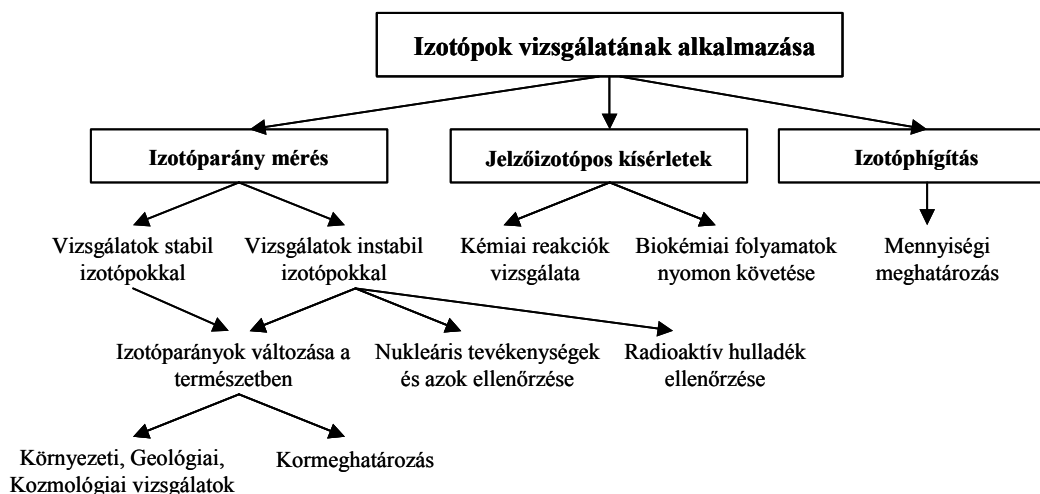
Az emberiségért tett kitartó munkájukért és úttörő felfedezéseikért a fent felsorolt kutatók közül sokan Nobel-díjban részesültek.

2.1.4. Az izotópok alkalmazása

Amellett, hogy az izotópok mérése által meghatározható egy elem pontos atomtömege, egy elem izotópjainak vizsgálatával számtalan információt kaphatunk a természetben lejátszódó környezeti, biokémiai, radioaktív, stb, folyamatokról. Az izotópok, legyenek stabilak vagy radioaktívak, abban az esetben, ha relatív előfordulási gyakoriságuk eltér a természetestől egyfajta „címkéként” alkalmazható. Ez a — izotópokkal történő — speciális jelölés elemekben vagy molekulákban egyaránt kialakítható. A vegyületek ilyen módon való címkézése vagy jelölése számtalan felhasználási lehetőséget nyújt ipari vagy laboratóriumi kísérletek és rutin munkák során is. Izotóppal jelzett vegyületek segítségével kémiai, biológiai és farmakológiai reakciómechanizmusok, kinetikus hatások, egyensúlyi folyamatok, metabolikus utak, stb. vizsgálhatók. Az izotópok vizsgálatán alapuló kísérletek során figyelembe kell venni az esetlegesen

fellépő izotóphatást. Ha a vizsgált folyamat során nem lép fel izotóphatás, az izotópjelzett vegyület mennyiségi meghatározáshoz is alkalmazható. Ilyen mennyiségi meghatározás az izotóphígítás. Az izotópok vizsgálatának főbb területeit az **1. ábra** mutatja.

A továbbiakban a munkámat leginkább érintő felhasználási területeket tárgyalom a teljesség igénye nélkül.



1. ábra Izotópok vizsgálatának alkalmazási területei

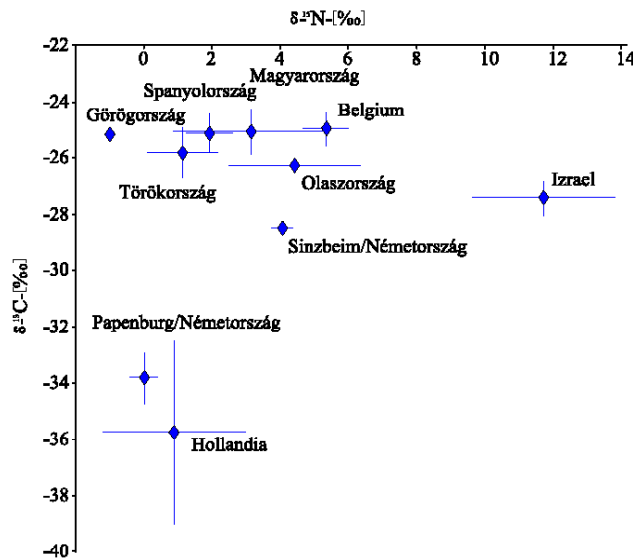
Forrás: [Becker 2002]

2.1.4.1. Stabil izotópok meghatározásának alkalmazhatósága

Az izotóparány vizsgálatok alapját képező stabil izotópok általánosan két csoportra oszthatók, az ún. könnyű (bio) elemekre (H, O, C, N, S) és nehéz (geo) elemekre (pl. Sr, Pb, stb.). Segítségükkel környezeti tanulmányok készíthetők többek között a természetes csapadékkörforgásról, az üvegházhatásról, valamint környezetszennyező vegyületek eredetéről (természetes vagy mesterséges forrásból származnak-e), és több ezer évvel ezelőtti időjárási viszonyokról (paleoklimatológia).

Napjainkban, az említett stabil izotópok felhasználási területe egyre bővül. Ezek közül két, nagyon hasznos alkalmazási terület a mezőgazdaság és az élelmiszeripar [Ghidini et al. 2006]. Arányuk természetes eltérése — multieleemes mérési módszerrel (ujjlenyomat) kombinálva — hatékony eszközként szolgálhat (élelmiszer, nyersanyag, takarmány, stb.) minták eredetének meghatározására, valamint élelmiszer-előállításához illegálisan felhasznált adalékanyagok felderítésére. Mindez elengedhetetlenül fontos, ha figyelembe vesszük az élelmiszerpiacok globalizációját, a termékek akadálytalan vándorlását az országok, kontinensek között. A piac és a

vásárló számára is egyre fontosabb a termék jó minősége és eredete. Leggyakrabban vizsgált élelmiszerek a bor, szeszes ital, olaj, gyümölcsle, tej, tejtermékek, hús, méz [Förstel 2007]. Mézben mért $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ arány kis mértékű változása, nagy valószínűséggel külső forrásból származó cukornak tulajdonítható [Padovan et al. 2003]. Borok vízzel történő hígítását $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ izotópok arányának mérésével állapíthatjuk meg. A szőlőnövényben végbemenő transzportfolyamatok miatt az $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ arány dúsabb a szőlőben a talajvízhez, valamint a hozzáadott víz izotóparányához képest is. Tehát, ha víz kerül a borba a természetes izotóparány eltolódik, a hamisítás mérhető [Calderone et al. 2008]. A módszert elfogadta a párizsi International Organization of Grape and Wine szervezet és az Európai Unió is.



2. ábra Különböző eredetű paprikaminták ábrázolása $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ és $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ izotóparányuk (és a hozzájuk tartozó szórás) függvényében

Forrás: [Förstel 2007]

A földrajzi eredet megállapításához mindezek ellenére sok esetben nem elegendő egyetlen elem izotópjainak arányát alapul venni. A **2. ábrán** több országból származó édespaprika (*Capsicum* spp.) minta $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ és $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ arány szerinti felbontása látható. Az ábrából kiolvasható, hogy a török és holland paprikaminták $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ aránya közel azonosnak adódott, valószínűleg a hasonló trágyázási módszernek köszönhetően, így ezzel a technikával nem lehet megkülönböztetni őket. Ezzel szemben, ha $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ izotópok arányt is megállapítjuk, akkor a paprikaminták jól elkülönülnek egymástól. Ez érdekes momentum, hiszen a két paprikában azonos izotópokat hasznosító fotoszintézis megy végbe — tehát a $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ arányukat azonosnak feltételezzük — azonban a holland minta alacsony $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ értéke azzal magyarázható, hogy a melegházban a fűtésből származó széndioxidot trágyázószerként is alkalmazzák, ami a metán égéséből származik.

A metán természetes $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ aránya pedig alacsony érték. A spanyol, magyar és belga minták átlapolódása az azonos termesztési körülmények eredménye. Ezek megkülönböztetéséhez még több információra lenne szükség [Förstel 2007].

Almeida és Vasconcelos kutatásai azt igazolják, hogy a könnyű izotópok mellett a borban lévő stroncium $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotópok aránya is segítségül szolgál a földrajzi eredet bizonyításában [Almeida et al. 2001]. A stronciumról ismeretes, hogy izotópjainak aránya változik a természetben (a ^{87}Rb izotóp radioaktív bomlásának köszönhetően), de regionálisan állandóságot mutat. A jelenség következményeként a borban található Sr-izotóprajzolat egyfajta ujjlenyomatként szolgál az azonosításban. Ez a módszer alternatív megoldás lehet arra az esetre, ha azonos regionális (klimatológiai) zónában több különböző mikro-régióból származik az étel. Ebben az esetben ugyanis azonos D/H illetve $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ arányuk alapján nem lehet a termékek eredete között különbséget tenni. Látható tehát, hogy a Sr izotóparány vizsgálata egy régió részletesebb „felbontását” jelenti. Borok földrajzi eredetének vizsgálata mellett sajt [Fortunato et al. 2004], vaj [Rossmann et al. 2000], rizs [Kawasaki et al. 2002] és akár almabor [García-Ruiz et al. 2007a] földrajzi eredete is azonosítható Sr izotóparányok mérésével. Mindezekon felül a legkülönbözőbb tudományterületek — például geológia [Capo et al. 1998], régészet [Prohaska et al. 2002], vagy halbiológia [Markwitz et al. 2000] — egyre többször alkalmaznak stabil stroncium izotópok arányának mérésén alapuló vizsgálatokat. Mivel doktori munkám során célt volt stroncium izotóparány mérésére spárga mintákban, ezért egy külön fejezetben részletesen mutatom be a stronciummal kapcsolatos ismereteket.

2.1.4.2. Izotóphígítás stabil izotópokkal

Az eddig tárgyalt stabil izotópok másik széles és napjainkban egyre népszerűbb alkalmazási területe egy igen precíz analitikai méréstechnika, az izotóphígítás. A mennyiségi meghatározásra alkalmas „hígítós” technikát elsőként szigeteken élő ritka madárpopulációk egyedszámának meghatározására alkalmazták. A zárt rendszerben (szigeten) élő madarak ismert számú példányait meggyűrűzték, majd elengedték. Megfelelő idő elteltével a megjelölt madarak véletlenszerűen elkeveredtek a többi jelöletlen társukkal, ekkor újabb csapat madarat fogtak. A csapatban lévő jelöletlen madarak aránya a jelöltekhez viszonyítva, megegyezik a teljes populáció és az összes jelölt madár arányával [Leslie 1952]. A vizsgálatból levonható hasznos konklúzió, hogy nem kell a szigeten az összes madarat kifogni ahhoz, hogy pontosan megszámoljuk őket.

Az organogén elemek stabil izotópjaival (pl. C-13, deutérium) jelzett molekulák könnyű hozzáférhetősége által az izotóphígítási technikát óriási számban alkalmazzák a szerves kémiai és biokémiai vizsgálatokban [De Leenheer et al. 1992, Mayya et al. 2006]. Az előbb említett ún. „szerves izotóphígítás” mellett az izotóphígítás módszere napjainkban új analitikai technikákban is

teret kapott. Ezek közé tartozik az elemspeciáció, vagy más néven módosulat-analitika, mely során izotóphígításos mennyiségi meghatározást (IDA, Isotope Dilution Analysis vagy ID, Isotope Dilution) alkalmazva, a kialakult technika a „szerves” és „szervetlen” izotóphígítás határmezsgyéjén helyezhető el. Az említett módszert azért is nehéz kategorizálni, mert a szerves fém tartalmú módosulatok meghatározása során, a hígításhoz (adalékoláshoz) használt jelzett komponensben nem a molekula szerves oldalán (pl. szén- vagy hidrogénatom) van a „jelzés”, hanem a fématomján (izotóparányában módosított, a természetestől eltérő izotópgyakorisággal rendelkező izotópot tartalmazó fématom) [Heumann 1992]. A vizsgálat célja, hogy meghatározzuk az adott elemnek vagy módosulatanak koncentrációját a mintában. Ily módon, ismernünk kell a mintában lévő ismeretlen elem (módosulat) két izotópjának (*a* és *b*) intenzitását (relatív gyakoriságukat) illetve, ezek arányát (kiszámítható érték). Ezt követően ismert mennyiségben a mintához adunk az egyik izotópjában (pl. *b*) dúsított vizsgálandó elemet (ennek módosulatát) tartalmazó adalékot (spike), majd meghatározzuk az így kialakult elegy új izotóparányát. Az elegyben kialakuló relatív izotópgyakoriság mindkét izotópra nézve módosul, az új értékek a mintában mutakozó természetes izotópgyakoriság és az adalékban mesterségesen előállított izotópgyakoriság között helyezkednek el. A keresett elem koncentrációja kiszámítható, ismerve az adalék mennyiségét, izotóparányát, valamint a minta addíció előtti és utáni izotóparányait (lásd ***I. egyenlet***). Ezt a technikát leginkább nyomelemek, illetve kémiai módosulatok meghatározására használják [Rodríguez-González P. et al. 2005a].

Az izotóphígítás elterjedésében szerepet játszott az a tény, hogy az izotóparányok nagyobb precizitással határozhatók meg, mint az elemkoncentrációk. Stabil izotópokat alkalmazó izotóphígítási technika számtalan előnnyel bír a hagyományos kalibrációs eljárásokkal szemben: többek között pontosabb és precízebb eredményt szolgáltat, nagyon kis kimutatási koncentrációt érhetünk el vele, valamint az analízis ideje is lerövidül, mivel nem kell kalibrációs pontokat felvenni. Az izotóphígítás módszere által egyúttal mérési eredményünk minőségét is biztosíthatjuk, hiszen az izotóphígítás technikáját „elsődleges” vagy „abszolút” mérési módszernek (primary method) is szokták minősíteni. Ez annak köszönhető, hogy megfelel az elsődleges módszerekkel szemben támasztott követelményeknek. A CCQM (Consultative Committee for Amount of Substance – Metrology in Chemistry) 1995-ben definiálta az elsődleges mérési módszer fogalmát [BIPM 1995]. A legfontosabb feltételek között szerepel: 1) az elsődleges mérési módszernek a legfejlettebb méréstani eszközöket kell alkalmaznia, melyek működése teljesen ismert és bizonyított; 2) a benne szereplő összetevők az SI rendszerre (Mértékegységek Nemzetközi Rendszerére) visszavezethetők; 3) a módszer működése egyenlettel reprezentálható és teljes körű bizonytalanságbecslésnek vethető alá; valamint, 4) az ismeretlen értéket egy külső referencia standardhoz való viszonyítás nélkül méri. Később megfogalmazták az „elsődleges direkt módszer”

és az „elsődleges arány módszer” definícióját, ennek megfelelően az IDMS (Isotope Dilution Mass Spectrometry) az utóbbi kategóriába sorolható [BIPM 1998, Milton et al. 2001]. Az izotóphígítás további specifikus előnyeit a következő fejezetekben részletesen tárgyalom. A módszer alkalmazásának feltétele, hogy a vizsgálandó elemnek létezzen minimum két stabil vagy hosszú felezési idejű izotópja, ezért a monoizotópos elemek mérésére ez a technika nem alkalmazható. További hátrányként említhető, hogy a módszer során alkalmazott stabil izotópdúsított elemek (vagy azok módosulatai) beszerzése esetenként nehézkes és költséges.

A módosulatanalitikában a mérendő detektálása valamilyen tömegszelektív detektor segítségével valósul meg. Mivel az IDA környezeti minták vizsgálata során nagy előnyt jelent, ezért a detektáláshoz a legtöbb esetben induktív csatolású plazma-tömegspektrométert használnak nagy érzékenysége miatt. Módosulatanalitikai kísérletek során az izotóphígítást ICPMS technika alkalmazásával végeztem, így az irodalmi bevezetőben az izotóphígítást az ICPMS detektálással megvalósuló technikák bemutatásával tárgyalom.

Két izotóphígítási módszer ismeretes az módosulatanalitikában attól függően, hogy milyen kémiai formában van jelen az izotópjelzett elem az adalékban és hogy a vizsgálat mely lépésében kerül az adalék a mintához. Ezek az ún. „módosulat-specifikus” és „nem módosulat-specifikus” adalékolási módszerek, melyekről elsőként Heumann számolt be 1990-ben [Heumann 1990]. Angol megnevezésük: „species-specific spiking mode” (módosulat-specifikus adalékolási módszer) és „species-unspecific spiking mode” (nem módosulat-specifikus adalékolási módszer). Mivel az utóbbi technikát munkám során nem alkalmaztam, ezért a következő bekezdésben a módosulat-specifikus adalékolási módszert mutatom be.

A **módosulat-specifikus adalékolási módszer** során az izotóphígításhoz használt adalékoldatnak tartalmaznia kell a vizsgálandó komponens izotópjelzett formáját. Ez azt jelenti, hogy a vizsgálandó (elemtartalmú) komponens pontos kémiai szerkezetét ismernünk kell ahhoz, hogy szintetizálhassuk, vagy beszerezhessük a vizsgálatához szükséges megfelelő adalékot. Az említett adalékot a mintaelőkészítés során adjuk a mintához, majd az izotópegyensúly elérése után az adalékolt mintában kialakult új izotóparány mérésével a vizsgált elem mintában lévő koncentrációja kiszámítható:

$$c_s = c_{sp} \frac{m_{sp}}{m_s} \frac{M_s}{M_{sp}} \frac{A_{sp}^b}{A_s^a} \left(\frac{R_m - R_{sp}}{1 - R_m R_s} \right) \quad (\mu\text{g/g}), \quad (1)$$

ahol c_s a meghatározandó elem koncentrációja a mintában ($\mu\text{g/g}$), c_{sp} az egyik izotópjában (b) dúsított elem koncentrációja az adalékban ($\mu\text{g/g}$), m_s a minta tömege (g), m_{sp} az adalékolt minta tömege (g), M_s a meghatározandó elem relatív atomtömege a mintában, M_{sp} a dúsított elem relatív atomtömege az adalékban, A_s^a az a izotóp mintában lévő relatív gyakorisága, A_{sp}^b a b (dúsított)

izotóp relatív gyakorisága az adalékban, R_s a mintában mért b/a izotópok intenzitásaránya, R_{sp} az adalékban mért a/b izotópok intenzitásaránya, R_m az adalékot tartalmazó elegyben mért a/b izotópok intenzitásaránya. A képletben megtalálható egyetlen ismeretlen tényező az R_m , így a vizsgálandó elem koncentrációja (c_s) kiszámítható az R_m tömegspektrometriás mérését követően [Heumann 1992, Rodríguez-González P. et al. 2005a].

Első fontos előnyként említhető, hogy a mérés során idővel bekövetkező intenzitásváltozás (drift) vagy mintamátrix által okozott jelváltozás nincs hatással a mintában lévő ismeretlen koncentráció értékének meghatározására. Ez annak köszönhető, hogy a mérés során fellépő zavaró hatások mindkét izotópra azonos módon hatnak, így arányuk a mérés során állandó marad. A meghatározandó komponens koncentrációjának mérési bizonytalanságát egyedül az izotóparányok (R_s , R_{sp} és R_m) mérési bizonytalansága befolyásolja. Ennek oka, hogy a relatív atomtömegek a mintában és az adalékban (M_s és M_{sp}) ismertek, valamint a minta és adalék vizsgált tömege (m_s és m_{sp}) gravimetrikusan mérhető. További előnyként említhető, hogy bármely hiba folytán bekövetkező komponensveszteség (véletlen hiba, adszorpció a kémcső falához, stb.) nem befolyásolja az eredmény helyességét. Magyarán szólva, hogy az izotóphígított minta bármely egységnyi térfogata ugyanazt a módosult izotóparányt (R_m) tartalmazza, mint a teljes mennyiségű minta. Ily módon nem szükséges ismerni a minta töményítésének, hígításának faktorát és nem kell figyelembe venni, ha a mintakezelés során nem-quantitatív elválasztást vagy elpárologtatást végzünk. További előnyként szolgál, hogy azonos kémiai formával rendelkező, de izotópjelzett komponens tartalmú adalék egyúttal a mintában lévő specieszek minőségi (kvalitatív) azonosítását is lehetővé teszi, vagyis ideális belső standardként szolgál. A módosulat-specifikus adalékolási technika kiváló alternatív megoldást nyújt a mérési eredmény validálására, hiszen elsődleges módszerként van nyilvántartva. A validálás során a módosulatanalitikában általánosan alkalmazott hiteles anyagminták sajnos nem mindig állnak rendelkezésre. Nehézségben ütközünk akkor is, ha olyan hiteles anyagmintát szeretnénk beszerezni, mely az általunk vizsgálni kívánt összes módosulatot tartalmazza, illetve a hiteles anyagminta mátrixa megegyezik a mintamátrixszal. Mindezen felül, a hiteles anyagminta vizsgálata során kapott eredmény sem mindig releváns, hiszen a mátrixban (szerves anyag, só koncentráció) esetlegesen végbemenő változások befolyásolhatják az analízis egyes lépéseit (pl. extrakció, derivatizáció) és az így kialakított módszer már nem alkalmas ugyanolyan mátrixszal rendelkező valódi minták vizsgálatára. A módosulat-specifikus adalékolási technika mintamátrixtól függetlenül szolgáltat megbízható, pontos és validált eredményt [Yang et al. 2002, Ruiz Encinar et al. 2003].

Ahhoz azonban, hogy a fent felsorolt előnyökre szert tegyünk, néhány fontos követelménynek teljesülnie kell. Mindenekelőtt, meg kell bizonyosodnunk arról, hogy az izotópdúsított adalék és a minta megfelelő módon elkeveredett egymással és kialakult az

izotópegyensúly. Bármely összetevő (minta vagy adalék) akár kis mennyiségének vesztesége az izotópegyensúly előtt kiküszöbölhetetlen hibához vezet. Fontos továbbá, hogy az izotópegyensúly elérése után az adalékban lévő izotópdúsított komponensnek a mintakomponensekkel azonos módon kell „viselkednie” a teljes vizsgálati idő alatt. Harmadrészt, az adalékolt mintában lévő két izotóp (a és b) jelének a tömegspektrometriás mérés során zavarásmentesnek kell lennie, hiszen a meghatározandó koncentráció értéke csak a két izotóparányától függ. Más paramétereket, melyek a mérés pontosságát befolyásolhatják (tömegtorzítás, detektor holtidő), szintén állandó figyelemmel kell kísérni a mérés ideje alatt. Vakminta tüzetes kivizsgálásával kizárhatjuk a minta esetleges beszennyeződését, hiszen az adalékolt mintát ért szennyezés az R_m torzításához vezethet. Ha a követelmények közül valamelyik nem teljesül, a méréssel meghatározott R_m pontatlan eredményt fog szolgáltatni. A mérést megelőzően fontos elvégezni az adalékban található komponensek koncentrációjának meghatározását is, melyhez gyakran az ún. „fordított izotóphígítás” (reverse isotope dilution) módszerét alkalmazzák. A folyamat során gyakorlatilag az adalékot tekintjük mintának. A fordított izotóphígítást, az adott elem módosulatait ismert koncentrációban és izotópeloszlással tartalmazó oldattal végzik.

A módosulat-specifikus adagolási módszer két változatát különböztetjük meg: az azonos izotópjában jelzett módosulatokat tartalmazó adalékot felhasználó technikát (single isotope spike), illetve különböző izotópjában jelzett elem eltérő módosulatait tartalmazó adalékot felhasználó technikát (multiple isotope spike). Mindkét változatot alkalmazhatjuk ugyanazon elem több módosulatának mennyiségi analizésére, sőt, az utóbbi segítségével kiszűrhetők a mintaelőkészítés során esetlegesen fellépő módosulatok közötti átalakulások vagy a módosulatok bomlása.

A „*single isotope spike*” módszerét az elmúlt körülbelül 15 év alatt fejlesztették ki elismert kutatócsoportok. A vizsgálat során tehát olyan adalékot adunk a mintához, melyben egyetlen izotópjában dúsított elem egy vagy több módosulata van jelen. Mivel az adalékok korábban nem voltak kereskedelmi forgalomban kaphatók, ezért azokat a kutatók maguk állították elő (a helyzet azóta nem sokat változott). A módosulatok mintában lévő koncentrációjának kiszámítására a **(I)** egyenlet használható. A módosulat-specifikus izotóphígítás által nyújtott előnyök természetesen megvannak, ha a már említett, izotópegyensúly kialakult az adalékolt mintában. Az izotópegyensúly itt nem az adalék és a mintakomponens között kialakuló izotópkicserélődési egyensúlyt jelenti, inkább a két komponens teljes keveredésére utal. Ez könnyen kivitelezhető abban az esetben, ha a vizsgálandó minták folyadék halmazállapotúak. Ezzel szemben, ha szilárd mintával dolgozunk gondoskodnunk kell arról, hogy szilárd mintákból történő extrakciós körülmények ne vezessenek a módosulatok bomlásához, egymásba való átalakulásához, illetve korrigálni lehessen azt. A bomlási és átalakulási jelenségek korrigálását az ún. „multiple spike” módszerével lehet megvalósítani. Azonban, ha kiküszöböljük ezeket a jelenségeket, akkor a „single isotope spike” módszere

rutinszerűen alkalmazható elemanalitikai vizsgálatokban. Ezt bizonyítják többek között a szelén- [Hinojosa Reyes et al. 2004], ólom- [Ebdon et al. 1998a], króm- [Nusko et al. 1997], higany- [Yang L. et al. 2003] és ón-speciációs [Ruiz Encinar J. et al. 2001b] kutatások.

A fent említett „*multiple isotope spike*” technika az izotóphígítási módszer eddigi legkifinomultabb változata. Az ún. „multiple spike”-ban a vizsgálandó módosulatok szerepelnek és mindegyik módosulat különböző izotópjában van dúsítva. A módszer alkalmas képződési és bomlási mechanizmusok tanulmányozására természetes ökoszisztémákban (pl. higany metiláció és demetiláció aránya) [Hintelmann et al. 1997], képes korrigálni az analitikai vizsgálatok során végbenő bomlási és átalakulási reakciókat [Ruiz Encinar et al. 2002], valamint a módszer alkalmazásával nyomonkövethető a vizsgált módosulatok útja, átalakulását és bomlását a metabolikus folyamatok során [Rodríguez-González P. et al. 2005b]. A technika olyan elemek és módosulatok esetében alkalmazható, melyekben a vizsgálandó elem megfelelő számú izotópja áll rendelkezésre. Eddig összesen három elem módosulatait vetették alá tüzetes „multiple isotope spike” vizsgálatoknak, ilyenek a króm- [Huo et al. 2000], higany- [Hintelmann et al. 2000] és óntartalmú [Rodríguez-González et al. 2004] komponensek. A „multiple isotope spike” módszerrel kapott mérési eredmények kiértékelése azonban a vizsgált módosulatok és a spike-ban alkalmazott izotópok számával egyre komplexebbé válik. Az említett kiértékelési technikák mellett (lásd **I. képlet**) más matematikai módszereket is alkalmaznak. Ilyen új módszer az „*Isotope pattern deconvolution*” (izotóp mintázat összetevőkre történő felbontása), melyet összetett (szerves) tömegspektrumok többizotópos elemtartalmú fragmentumainak jellemzésére [Meija et al. 2004], fragmentációs „útvonalak” magyarázatára [Meija et al. 2005], illetve bizonyos (pl. vas) komponensek metabolikus folyamatokban történő átalakulásának nyomon követésére [Rodríguez-Castrillon et al. 2008a] használnak fel. Az „*Isotope pattern deconvolution*” egy olyan matematikai módszer, melynek segítségével a „multiple isotope spike” izotóphígítás során kiszámolható, hogy a mintában és a spike-ban lévő különböző izotópeloszlású módosulatok milyen mértékben járulnak hozzá az adalékolt mintában mérhető módosulatok új izotópeloszlásához. Az adalékolt mintában lévő módosulatok izotópeloszlása ugyanis két forrás — a mintában lévő természetes izotópeloszlású módosulatok és a spike-ban lévő izotópeloszlásában módosított módosulatok — lineáris kombinációjából tevődik össze. Azt, hogy az egyes forrásokból származó módosulatok milyen arányban járulnak hozzá az adalékolt mintában kialakult „kevert” izotópeloszláshoz, a többszörös legkisebb négyzetek (multiple least squares) elve alapján kiszámolható [Rodríguez-Castrillon et al. 2008b]. Ezen felül a technika lehetőséget ad a vizsgált módosulatok metabolikus folyamatok során történő bomlásának és az egyes komponensek egymásba történő átalakulásának nyomon követésére (matematikai módszerként mátrixot alkalmazva) [Rodríguez-González P. et al. 2005b].

2.2 Az izotóparány mérése

2.2.1. Izotóparány mérésre alkalmas műszeres analitikai technikák

Egy elem izotópjainak vizsgálatára több, eltérő mérési elméleten alapuló analitikai technika ismeretes. Léteznek olyan mérési technikák, amelyeket leginkább minőségi azonosításra és akár egyetlen izotóp koncentrációjának meghatározására használnak, más technikák főleg izotóparány mérésére alkalmasak. Az alkalmazott technika kiválasztásánál fontos figyelembe venni a kapott eredmény pontosságát, precizitását, a módszer kimutatási határát azt, hogy mekkora mennyiségű mintára van szükség az analízishez és milyen a minta jellege. Az **1. melléklet** [Roth 1997] az izotópmérésre alkalmas leggyakoribb technikákat foglalja össze, feltüntetve azok előnyeit, hátrányait, valamint bemutatja az elsődleges alkalmazási területeket.

Az **1. melléklet**ben felsorolt módszerek közül munkám során a tömegspektrometria módszerét (Mass Spectrometry, MS) alkalmaztam. Itt szeretném megjegyezni, hogy a lágy ionizációval egybekötött, molekulaionok mérésére alkalmas tömegspektrométerek bemutatása nem célja e dolgozatnak, így a tömegspektrometria azon technikáit ismertetem a következő fejezetben, melyek elemanalitikai vonatkozásúak.

2.2.1.1. Tömegspektrometriás módszerek

A tömegspektrometriát közel egy évszázada használják kémiai elemek izotóparányának meghatározására. Az elmúlt huszonöt évben egyre fontosabb eszköze lett a könnyű (bio) elemek (H, O, C, N, S) vizsgálatának, valamint az utóbbi tizenöt évben megnőtt a jelentősége a nehéz (geo) elemek (pl. Sr, Pb, stb.) meghatározásában is. Akár izotóparányok meghatározása, akár egyetlen izotóp koncentrációjának mérése a cél, a tömegspektrometriás módszerek számtalan előnnyel szolgálnak a vizsgálatok során. Annak ellenére, hogy sokféle analitikai technika ismeretes izotópok meghatározására, a tömegspektrometria univerzális módszer, mellyel relatív izotópgyakoriságok vizsgálhatók. A tömegspektrometria segítségével a kémiai elemek, izotópok kiemelkedően precíz, pontos és érzékeny analízise valósítható meg (**1. táblázat**) [Becker 2005].

Az izotópgyakoriságok, illetve az izotóparányok mérésére több különböző elven működő tömegspektrométer alkalmas. A legrégebben használt MS-ek közé tartozik a *Spark Source Mass Spectrometry (SSMS)* és a *Laser Ionization Mass Spectrometry (LIMS)*. Mérési precizitásuk néhány százalék, az SSMS esetében ez az érték függ a műszer elrendezésétől (multikollektort alkalmazva a pontosság kb. az ötszörösére növelhető). A gyakorlatban azonban ezeket a technikákat más, szintén a szilárd mintákat közvetlenül vizsgáló technikák, úgymint a *Glow Discharge Mass Spectrometry (GDMS)* és a *Laser Ablation Inductively Coupled Mass Spectrometry (LA-ICPMS)*, mára már

kiszorították a használatból. A GDMS-hez hasonlóan pontos, precíz felületi vizsgálatok elvégzésére alkalmas technika a *Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS)*, mely nagy térbeli felbontásának köszönhetően közvetlen izotóparány mérésre alkalmas akár egy pollenszemcse vagy egy mikrokövélet felületén [McPhail 2006]. A SIMS által produkált mérési pontosság is függvénye természetesen a mérendőnek, de 0,01-1 % közé esik egykollektoros és ennek tizede, többkollektoros elrendezést alkalmazva. A *Resonance Ionization Mass Spectrometry (RIMS)*, és az *Accelerator Mass Spectrometry (AMS)* nagy szelektivitású, nyomnyi mennyiségű izotópok mérésére alkalmas technikák, melyek segítségével legfőképpen radiotoxikus izotópokat (^{14}C , ^{41}Ca , ^{90}Sr , ^{99}Tc , ^{210}Pb , ^{236}U és plutónium izotópok) vizsgálják [Fifield 2000]. A kedvező teljesítményjellemzők ellenére mind a RIMS, mind az AMS hátrányaként említhető, hogy monoelemes analitikai technikák, működtetésük költséges, és hosszú az analízisidő.

A könnyű elemek (H, O, C, N, S) izotópvizsgálatára leggyakrabban az *Isotope Ratio Mass Spectrometry (IRMS)* technikát használják rutinszerűen. Fontos említést tenni az IRMS-ről, hiszen az izotóparány mérésről szóló publikációk csaknem egyharmadát ez a technika teszi ki (az AMS-sel közösen). Az eljárás során a mintában lévő vizsgálni kívánt elemet gáz halmazállapotúvá alakítják, hogy IRMS-sel mérhető legyen. Az elemek ionizációja az eddig tárgyalt technikáktól eltérően elektron-ütköztetéssel történik (Electron Impact, EI), mely a lágy ionizációs technikákhoz sorolható. A technikát többek között környezeti (hidrológia), geológiai (paleoklimatológia), élelmiszeripari, valamint mezőgazdasági vizsgálatok során és drogvizsgálatokhoz alkalmazzák rutinszerűen [Rossmann 2001]. Hátrányaként említhető, hogy nehéz elemek izotópprofiljáról nem ad tájékoztatást és hogy kizárólag gáz halmazállapotúvá alakított mintákat képes vizsgálni. A mért izotópok intenzitását azonnal összehasonlítja, viszont a tömegspektrum „letapogatására” nem alkalmas.

A *Thermal Ionization Mass Spectrometry (TIMS)* megbízható, szelektív izotópvizsgálatokra alkalmas analitikai technika, mely leginkább viszonylag kis ionizációs potenciállal rendelkező elemek (< 7 eV) vizsgálatára alkalmas, úgymint az alkálifémek, alkáliföldfémek és a ritkaföldfémek. A technikát nagy felbontóképességének köszönhetően abszolút izotópgyakoriság meghatározására, ezáltal pontos atomtömegek megállapítására is használják. Pontos, precíz mérési eredményeket szolgáltat, ezért több évtizeden keresztül meghatározó szerepe volt és van napjainkban is az izotóparányok vizsgálatában. Az elmúlt évtizedben végbemenő műszerfejlesztések eredményeként az ICPMS technikákat a TIMS kiegészítő, azzal egyenértékű módszereiként tartják számon. A TIMS hátrányaként említhető az időigényes mintaelőkészítés (oxidképzés) [Birck 2001].

Az izotóparány mérésre alkalmazott tömegspektrométerek közül a legdinamikusabban talán az induktív csatolású plazma tömegspektrométerek (*Inductively Coupled Plasma Mass*

Spectrometry, ICPMS) fejlődnek. Az 1970-es évek közepén végezték az első ICPMS kísérleteket, majd a 80-as évek elején a készülék kereskedelmi forgalomba került. Azóta eltelt idő során több ezer készüléket használnak rutinszerűen az iparban és a tudomány legkülönbözőbb területein. Napjainkra már a széleskörű alkalmazásnak köszönhetően kirajzolódott a technika mind erős, mind gyenge oldalai. Általánosságban elmondható, hogy sok elem egyidejű, gyors meghatározására képes, így multi-elemes, sőt multi-izotópos technikának nevezhető. Érzékenysége és szelektivitása kiváló, felbontása függ a műszerbe épített analizátor egységtől. Egyedülállóan kis kimutatási határokkal rendelkezik a periódusos rendszer több, mint 70 elemére. Széles tömegtartományban képes elemek (izotópok) meghatározására, mely tartomány a lítiumot és az ameríciumot is magában foglalja. Egyedülállóan nagy linearitási tartománnyal (akár 10^9) rendelkezik. Elterjedésében szerepet játszott, hogy nagyszámú minta vizsgálatára alkalmas és viszonylag egyszerű mintaelőkészítést igényel a TIMS-hez képest. Segítségével fő- és mellékalkotók, valamint nyomelemek egyidejűleg meghatározhatók. Különböző mintabeviteli módszerekkel párosítható, mely hozzájárul a technika sok területen való felhasználásához. A módszer hátrányai között említhető, hogy az ICPMS nem alkalmas néhány elem (pl. H, O és N) mérésére, ezen kívül egyes tömegszámok, például az $m/z=40$ (állandó nagy mennyiségű argon jelenléte miatt), tiltott tömegként vannak definiálva és argon plazmás ICPMS-sel nem mérhetők (az okot mindkét esetben a magas háttérjel szolgáltatja). A mintamátrix által okozott hatásokkal is számolni kell, mely többek között jelsuppressziót, valamint spektrális zavarásokat okozhat a mérés során. Kis mennyiségű (néhány %) szerves anyag jelenléte nemkívánatos lerakódásokat eredményezhet (ilyen esetben a műszer rendszeres karbantartást igényel), míg ~10 % feletti mintamátrix lehetlenné teszi a mérést, a plazma kioltását okozza.

1. táblázat Néhány tömegspektrometriás módszer mérési precizitásának összehasonlítása

	Azonnali ionizációt alkalmazó MS technikák		Utólagos ionizációt alkalmazó MS technikák		
	<i>Egykollektoros</i>	<i>Többkollektoros</i>	<i>Egykollektoros</i>	<i>Többkollektoros</i>	
SSMS	3-5 %	~1 %	TIMS	0,01-1 %	0,002-0,01 %
LIMS	3-5 %	-	GDMS	0,03-1 %	-
SIMS	0,01-1 %	0,002-0,1 %	LA-ICPMS	0,08-1 %	0,006-0,02 %
ICP-MS	0,02-2 %	0,002-0,01 %	RIMS	5 %	-

Forrás: [Becker 2002]

A fent említett izotópmérésre alkalmas tömegspektrometriás technikák mérési precizitásait a **1. táblázat** foglalja össze [Becker 2002]. A táblázat szerint az MS technikák két csoportba sorolhatók a minta elgőzöltetése és az azt követő ionizáció tekintetében: az első oszlop az „Azonnali ionizációt alkalmazó módszerek” csoportjába tartozó technikákat tartalmazza, ahol a minta elgőzöltetése és ionizációja egyszerre valósul meg; a második oszlopban, az „Utólagos

ionizációt alkalmazó módszerek” esetében, a két folyamat időben és térben elválik egymástól. A táblázatból az is kiolvasható, hogy többkollektoros technikai elrendezést alkalmazva megnövelhető a módszerek mérési precizitása.

Az **ICPMS** fő építőkövei, a fentebb tárgyalt tömegspektrométerekhez hasonlóan, a mintabeviteli rendszer, az ionforrás, az analizátor és a detektor. Akár szilárd, folyadék vagy gázfázisú minta elemzése a cél, a megfelelő mintabeviteli rendszer megválasztásával ezek vizsgálata elvégezhető. A hagyományos folyadékporlasztásos mintabevitel mellett lehetőség van más, alternatív mintabeviteli technikákkal való összekapcsolásra, mint például a lézerepárologtatás (LA), vagy a elválasztástechnikák közül például a széles körben alkalmazott gázkromatográfia (GC), vagy a nagyhatékonyságú folyadékkromatográfia (HPLC). A mintabeviteli egység után a rendszerbe juttatott mintakomponensek (aeroszol vagy gáz formában) a speciális ionforrásba jutnak, ahol az argonplazmán áthaladva gyorsan deszolvatólódnak, szublimálnak, atomizálódnak, majd ionizálódnak. A plazma hőmérséklete és elektronkoncentrációja elég magas ahhoz, hogy számos elem atomjának nagy fokú ionizációját idézze elő. Az ionok analizátortérbe való bejutása az interfészen és az ionoptikán keresztül valósul meg. Az ionoptika vagy ionfókuszáló rendszer feladata, hogy a meghatározandó elemek maximális számú ionját szállítsa el az interfész régióból az analizátorba úgy, hogy az ionokat egy szűk ionnyalábbá fókuszálja, mialatt a háttérrel alacsonyan tartja. Az ionnyaláb, az ionokon és az elektronokon kívül, semleges részecskéket és fotonokat is tartalmaz. Annak érdekében, hogy a nemkívánatos alkotók ne jussanak el a detektorba (és ott ne okozzanak hamis jelet vagy megnövekedett háttérszintet) az ionoptikába árnyékoló lemezt (fotonstop) vagy off-axis elrendezésű lencsét helyeznek. Az ionnyalábot mindkét esetben görbült pályára kényszerítik a lencsékre kapcsolt feszültségek segítségével, mely az elektromosan semleges részecskéket nem téríti el, így azok a lencsékbe ütközve eliminálódnak. Az ionoptikában uralkodó nagyvákuum hatására, az elektronok nagyobb távolságra diffundálnak az ionnyaláb tengelyétől, mint a pozitív ionok, a továbbhaladó ionnyaláb ezáltal a tengely mentén pozitív töltésűvé válik. Az ionnyalábban így kialakult pozitív ionok azonban taszítják egymást, mely hatást az ionoptika lencserendszere hivatott ellensúlyozni. Az ionoptika által fókuszált ionnyaláb az analizátorba jut, ahol megtörténik az ionok tömeg/töltés szerinti szétválasztása. Ez a művelet többféle eszközzel valósítható meg, de háromféle analizátor az, amely széles körben elterjedt: a kvadrupól, a kettős fókuszálású és a repülési idő tömeganalizátorok. Napjainkban, a kereskedelmi forgalomban lévő tömegspektrométerek közül, a kvadrupól analizátorral felszerelt készülékek a legelterjedtebbek. A gyártó cégek becslése szerint a jelenleg eladott készülékek 86 %-a kvadrupól, 13 %-a kettős fókuszálású és kb. 1 %-a repülési idő tömegspektrométer.

Az analizátorba érkező ionok egységnyi töltésre jutó tömegük szerint elválnak, majd a detektorba jutnak. A detektorba érkező ionok elektromos impulzusokká alakulnak, melyet egy mérőáramkör számlál. Az ionáramok tartománya nagyon széles (kb. 0,1 ion/s-tól 10^{10} ion/s-ig terjedhet), ezért különféle detektorokat alkalmaznak. Általában 10^6 ion/s alatti ionáramú jelet ionszámláló detektorral mérik (elektronsokszorozó), ezt az értéket meghaladó jelet erre a célra kialakított ún. kétlépcsős diszkrét dinódás detektor, vagy például Faraday-kollektor segítségével határozzák meg. A mérési adatok feldolgozását teljes egészében számítógép végzi [Montaser et al. 1987].

Munkám során, izotóparányok mérésére a felsorolt tömegspektrométerek közül a kvadrupól és kettős fókuszálású ICP-MS készülékeket alkalmaztam (sematikus ábrák a **2. melléklet**ben láthatók). A **kvadrupól tömeganalizátor** felépítése szerint egyszerre csak egy bizonyos tömeg/töltéssel rendelkező ionok képesek áthaladni az analizátor négy rúdja közötti elektromos téren. Ezáltal időben csak egyetlen m/z érték mérhető, ezért szokás a kvadrupól analizátort tömegszűrőnek is nevezni. A kvadrupól analizátor azonban gyors pásztázásra képes: 0-250 amu (atomi tömegegység) közötti tartomány tömegspektrumát (0,1 s integrációs idő/amu esetén) 2,5 s alatt analizálja. Ennek a tulajdonságnak köszönhetően használható kromatográfias detektorként is. Az analizátor több módban működtethető, de izotóparány méréshez az ún. „peak hopping mode”-t használják. Ez esetben több, előre kiválasztott diszkrét m/z értéket monitoroznak, így a teljes mérési idő nagyobb része jut a kiválasztott csúcsok mérésére, ezáltal a mérés precizitása ebben az esetben a legnagyobb. Ezzel a módszerrel azonban, gyors (néhány másodperc alatt lefutó) tranziens jelek mérésekor csak meghatározott számú m/z érték monitorozása ajánlatos, tehát ilyen esetben limitált az ily módon mérhető izotópok száma. A tömegspektrumban a csúcsok alakja gaussi eloszlást mutat, mely a mérési precizitás szempontjából kedvezőtlen. Az izotóparány mérés tekintetében érdemes megemlíteni a számos teljesítményjellemező közül a kvadrupól tömegspektrométerek felbontását. Ez az érték a gyakorlatban 0,7-1,0 amu (a legújabb készülékekben is legfeljebb 0,5 amu), amely azt jelenti, hogy az egymástól kb. egy tömegegységgel különböző ionok elválasztására képes. Ez a képesség azonban nem elegendő abban az esetben, ha izobár zavarások lépnek fel illetve, ha a meghatározandó ionokkal azonos tömegszámú többatomos ionok keletkeznek a mérés során. A zavaró hatások kiküszöbölésére ún. ütközési cellát alkalmaznak, melynek segítségével növelhető a jel/zaj arány (javul a kimutatási határ). Az így nyert mérési precizitás a kvadrupól tömegspektrométerekben kb. 0,05-0,1 %, kimutatási határok a ng/l tartományba esnek a vizsgálandó elemtől és a mintamátrixtól függően.

Abban az esetben, ha nagyon pontos és precíz tömegmérésre van szükség (pl. geológiai minták kormeghatározása vagy izotóparányok változásának nyomonkövetése a természetben), a **kettős fókuszálású** analizátorral felszerelt **tömegspektrométerek** a legalkalmasabbak erre a célra. A

kétféle analizátor kombinálásának eredményeként az ionok végül csak tömeg/töltésük szerint válnak szét, az energiájuk nem játszik szerepet az ionok „szétválogatása” során. A kettős fókuszálású tömeganalizátoroknak alapvetően kétféle geometriai elrendezése használatos. Nier-Johnson-féle geometriának nevezzük, ha az ionforrás után először az ESA (elektrosztatikus analizátor) van elhelyezve, és ezt követi a mágneses analizátor. Az ellenkező elrendezés a fordított Nier-Johnson geometriának felel meg. A kettős fókuszálású tömeganalizátorokra jellemző a nagy felbontóképesség. Ez a képesség segítségével szolgál poliatomos interferenciák mérendőtől való felbontására, elválasztására. A felbontást a rendszer belépő és kilépő rései szélességének beállításával lehet szabályozni. Ha kis felbontással akarunk dolgozni, célszerű szélesre nyitni a réseket, hogy maximális legyen az iontranszmisszió. A résszélesség változtatása hatással van a csúcsalakra is. Ez előnyös lehet „peak hopping” üzemmódban való izotóparányok mérése esetén. Kis felbontás során ugyanis a szélesre nyitott rések „lapos tetejű” csúcsokat eredményeznek, mely által a mérés helyzetének kis eltolódása nem változtat a jelintenzitáson. Ennek leginkább egydetektoros (single collector) készülékekben van nagyobb szerepe, ahol egymást követően mérik a vizsgálandó ionokat. Az adatgyűjtés többféle módon történhet: mágneses pásztázás által (a mágneses teret időben változtatják), feszültség pásztázással (a mágneses tér állandó, a gyorsító feszültség és az ESA feszültsége változik), valamint a szinkronizált pásztázás által (a mágneses teret és a gyorsító feszültséget egyaránt változtatják, ez szolgáltatja a legjobb eredményeket). Ezen készülékek pásztázási sebessége nem éri el a kvadrupól készülékek gyorsaságát, mely viszonylagos lassúság hátrányos lehet abban az esetben, ha tranziens jelek mérése a cél. Ilyenkor limitált a meghatározandó izotópok száma. Általánosságban elmondható, hogy a kettős fókuszálású tömeganalizátorokban kedvező a jel/zaj viszony, így kiváló kimutatási határok érhetők el [Záray 2006].

A fent tárgyalt tömegspektrométernek ismeretes egydetektoros és többdetektoros változata. Az egydetektoros elrendezés során extrém kis izotóparányok mérhetők jó precizitással a felbontástól függően (0,02-0,2 %). Az egykollektoros berendezésekkel produkált mérési precizitás értéke egy nagyságrenddel csökkenthető, ha többdetektoros berendezést alkalmazunk (0,001-0,002 %, lásd **1. táblázat**). A többdetektoros kivitelben fix és mozgatható Faraday-kollektorok és elektronsokszorozók többféle kombinációja megtalálható. Ezek a berendezések a legjobb mérési precizitással rendelkező technikák közé tartoznak, mely tulajdonság elengedhetetlen az izotóparányok mérésén alapuló vizsgálatok során [Douthitt 2008].

2.2.2. Az izotóparány mérését befolyásoló tényezők ICPMS analízis során

2.2.2.1. Az izotóparány mérés pontosságát befolyásoló tényezők

Az izotóparány mérés pontosságát befolyásoló tényezők első csoportját a *spektrális interferenciák* (spectral interferences) képezik. Megkülönböztetünk izobár és többatomos ionok által okozott interferenciákat, valamint kettős töltésű ionok, oxidok, hidroxidok és hidridek okozta spektrális interferenciákat. Az *izobár zavarást* a szomszédos elemek mérendővel egybeeső izotópjai okozzák, melyek a tömegspektrumban azonos helyen, egymást átlapolva jelennek meg. Ezek az átfedések függenek a mátrixtól, és a meghatározandó elem koncentrációjától, de jelentős izobár zavarást okoz például a plazmából származó argon a kalcium leggyakoribb izotópján ($m/z=40$). A *többatomos ionok* vagy addukt ionok a plazmagázból (ArO^+ , ArH^+ , OH^{3+} , NO^+ , NOH^+ , stb), a mintaelőkészítés során használt anyagokból, valamint a mintamátrixból származó atomokból és ionokból keletkeznek és okoznak zavarást az azonos tömeg/töltéssel rendelkező ionok mérése során. A porlasztókamra hűtésével, deszolvatáló rendszer beiktatásával, illetve a porlasztógáz áramlási sebességének optimalizálásával a mérendő elemből képződő oxidok, hidroxidok, hidridek keletkezése visszaszorítható. A porlasztógáz áramának változtatásával azonban *kettős töltésű ionok* képződhetnek a mérendőből, mely a meghatározandó fele akkora tömegszámánál okoz spektrális átfedést.

A spektrális zavarások feloldására többféle módszert alkalmazhatunk. A *matematikai korrekciós egyenletek* felállításával elsősorban az izobár átfedések kompenzálhatók. Az ún. interferencia egyenlet célja, hogy a meghatározandó elem nettó jeléhez jussunk. A nettó jelet úgy kapjuk meg, ha az összintenzitásból levonjuk a zavaró speciesz jelét. Ehhez meg kell mérnünk a zavaró elem vagy speciesz jelét, annak egy másik (lehetőleg zavarásmentes) tömegszámán, majd a természetes gyakoriságokból számolt faktorról beszorozva levonjuk az összintenzitásból. Bonyolult mátrixok esetén összetett interferencia egyenletekhez juthatunk. Interferenciák megszüntetésének további lehetséges módjai: (1) mintabevitel során deszolvatáló rendszer használata; (2) a mérendő dúsítása, hidriddé alakítása, vagy például mátrixtól való elválasztása; (3) nem argon alapú (pl. hélium-ICP) vagy kevertgázos plazmák (argonhoz adagolt N_2 , O_2 , He, CH_4 , Xe gáz) használata; (4) működési paraméterek (RF teljesítmény, porlasztógáz áram, stb) módosításával „hot” vagy „cold” plazma kialakítása; (5) a spektrális zavarás műszeres felbontása (pl. nagyfelbontású ICPMS alkalmazása), stb. Ha az ICP-t egy nagyfelbontású MS-hez kapcsoljuk, a többatomos ionok tömeg/töltés szerinti felbontása megvalósítható. A nagyfelbontású készülékekkel jól mérhetővé válnak az olyan elemek, mint a V, Fe és Ti. A nagyfelbontású (high resolution) HR-ICPMS készülékek felbontása (általában max. 10 000) sem mindig elegendő a fellépő átfedések felbontására. A ^{87}Rb és ^{87}Sr (mely a ^{87}Rb izotóp radioaktív β -bomlásából keletkezik) izotópok

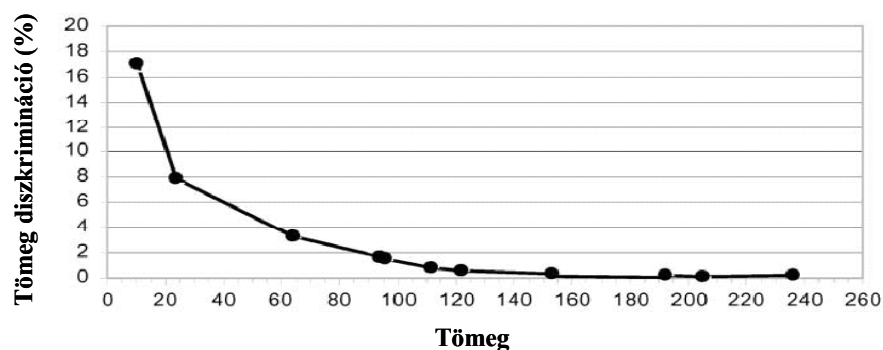
elválasztásához ennél sokkal nagyobb (kb. 300 000) felbontásra lenne szükség. Bizonyos spektrális zavarásokat csak akkor lehet kiküszöbölni, ha mintaelőkészítési lépést is beiktatunk. A tömegspektrométerekben a felbontás növelésével csökken az érzékenység, mely a mérés precizitását hátrányosan befolyásolja. A nagyfelbontású tömegspektrométerek mellett az ütközési cellával felszerelt tömegspektrométerek is jó megoldást nyújtanak, elsősorban a zavaró többatomos ionok eliminálásában.

A spektrális zavarások mellett megfigyelhetők más forrásból származó mérési pontosságot befolyásoló tényezők. Ezek között kell megemlíteni az ún. **átfedési valószínűséget** (abundance sensitivity) [Boulyga et al. 2002]. Az átfedési valószínűség azt fejezi ki, hogy egy csúcs milyen mértékben járul hozzá a szomszédos csúcsok jeléhez. Nagyobb felbontású analizátor alkalmazásával a probléma megszüntethető vagy csökkenthető.

További pontosságot befolyásoló tényezőként ismert a **detektorok** működésében felmerülő **holtidő** (detektor dead time). Ez a jelenség az ionszámláló detektorok esetében jelentkezik magas, 10^6 ion/s feletti beütésszámok mérése során. A detektor holtidejének nevezzük azt az időtartamot, amely egy ionnak a detektorba való becsapódásától az általa keltett impulzusok regisztrálásáig telik el. Ha a holtidő alatt ion érkezik a detektorba, azt az iont a detektor már nem méri, ezáltal a mért beütésszám a ténylegesnél kisebb lesz. 10^6 ion/s beütésszámok felett a detektor már nem képes a beütésszámmal arányos jel létrehozására, ami által romlik a mérési eredmény pontossága. Ez a pontosságot befolyásoló hatás olyan vizsgálatok során jelentős, ahol nagyon eltérő a mérendő izotópok intenzitásaránya. Ezek közé tartozik az izotóparány mérés, ahol a detektor holtidő a mért értékekben torzulást okozhat. Tranziens jelek esetén leginkább a csúcsmaximumon mért izotóparány értékek torzulnak, a csúcs szárainál mért értékek kevésbé, mivel ott kisebbek a beütésszámok (pléldául „post-column spiking mode” alkalmazásakor [Ferrarello et al. 2002]). Ilyen esetekben célszerű más típusú detektorokat alkalmazni (pl. Faraday-kollektor) vagy valamilyen korrekciós módszert kidolgozni. Mivel a detektor holtideje kísérleti úton meghatározható (általában 10-50 ns közötti) érték, így a mérendőre kapott eredményt matematikai úton korrigálni lehet.

Szintén a műszer sajátjaiból ered egy másik, pontosságra ható tényező, a **tömeg diszkrimináció** (mass discrimination). Ismeretes az a tény, hogy a tömeganalizátorok többségében az iontranszmisszió hatékonysága függ az ion tömegétől. Minél nehezebb az izotóp, annál több időt tölt a rendszerben, ezáltal nagyobb a szóródása. Habár ez a jelenség a nehezebb ionok transzmisszióját elméletileg nagyobb mértékben befolyásolja, mégis a legszignifikánsabb tömeg diszkrimináció a könnyű izotópok irányában történik. A két legfőbb tényező a vákuuminterfészben kialakuló **szívóhatás** (nozzle effect) és az ionoptikában fennálló **tértöltés** (space-charge effect). Mindkét esetben a vizsgálandó ionnyaláb a nehezebb ionokban dúsul, mely automatikusan eltolja a mért izotóparányt a nehezebb ionok irányába. Az ebből eredő pontatlanság a mérési eredmény

néhány százalékában fejezhető ki, mely érték a különböző MS-ekben és különböző műszerbeállítások mellett más és más lehet. Tapasztalatok szerint az ún. tértöltésnek van a legnagyobb hatása a könnyű ionok tömeg diszkriminációjában. Miután az ionnyaláb elhagyja a skimmer kónuszt, iontranszmisszió-csökkenés figyelhető meg az ionoptikában, melyet az ionnyalábban lévő pozitív töltésű ionok között létrejövő Coulomb-hatás okoz. Ha az ionnyalábban könnyű- és nehézionok is jelen vannak, a Coulomb-taszítás erőteljesebb hatást fejt ki a könnyebb ionokra, így a nehezebb ionok az ionsugár központjában koncentrálnak. A tömeg diszkrimináció nagysága tehát függ a mintamátrixtól (könnyű/nehéz ionok aránya) és a mintából származó teljes ionáramtól. Burgoyne és munkatársai munkájuk során arra a következtetésre jutottak, hogy az alkalmazott gyorsító feszültség (extrakciós lencsékre adott feszültség nagysága) befolyásolja a tértöltés diszkrimináló hatását [Burgoyne et al. 1997]. Ha nagy gyorsító feszültséget használnak, csökken a térhatás az ICPMS-ben. Ennek fényében azt gondolnánk, hogy a kettős fókuszálású ICPMS-ben (ahol 8-10 kV a gyorsító feszültség) a térhatás sokkal kisebbnek adódik a kvadrupól analizátorban tapasztaltnál (ahol a gyorsító feszültség néhány száz V). A gyakorlat mégis azt mutatja, hogy a tömeg egységre vonatkoztatott diszkrimináció az előbbi esetben 1,7 %, míg az utóbbiban 2,6-3,2 % (a kvadrupól gyártmányától függően), mely nem jelent szignifikáns különbséget. Tömegtorzító hatás léphet fel a vivőgáz áramának megváltoztatásával is, mely során megváltozik az atomok és ionok dinamikus viselkedése a plazmában.



3. ábra Tömeg diszkrimináció az ICP-tömegspektrométerben

Forrás: [Becker 2002]

A vákuuminterfészben (sampler és skimmer kónuszok közötti térben) jelentkezik a másik fő tömeg diszkriminációs tényező, az ún. *szívóhatás*. A plazmából származó szuperszónikus gázsugárból (mely ionokat, semleges atomokat és molekulákat is tartalmaz) a szívóhatás eredményeképpen a könnyű ionok elhagyják a sugárnyalábot, mely a nehezebb ionokban dúsul. A jelenség eredménye megegyezik a tértöltés hatásával, de attól függetlenül lép fel. A szívóhatás

független az izotópok semleges vagy töltött formájától, de függ a porlasztógáz áramlási sebességétől. Az előzőekből következően a tömeg diszkrimináció a különböző tömegű izotópokra eltérően hat: minél nagyobb a vizsgálandó izotóp tömege, annál kisebb a teljes tömeg diszkriminációs hatás. Általánosságban elmondható, hogy az egységnyi tömegre jutó tömegtorzítás > 10 %-nak adódik a 10-nél kisebb tömegű elemekre, 1-5 % a 10-120 közötti tömeggel rendelkező elemekre és < 1 % a 120-nál nagyobb tömegű elemek esetében. A tendenciát a **3. ábra** szemlélteti [Becker 2002].

Mivel az ICPMS-ben a tömeg diszkrimináció független az időtől (a TIMS-ben időben változó a hatás), a tömeg diszkriminációs faktor kísérleti úton megállapítható, és korrekciós egyenletek állíthatók fel. A faktor megállapításához szükség van hitelesített izotópösszetétellel rendelkező anyagmintára. Több típusú — lineáris, hatvány és exponenciális — matematikai összefüggés ismeretes a mért izotóparány korrekciójára a kísérleti úton megállapított faktorok segítségével. Az említett matematikai formulák mind a kvadrupól, mind a nagyfelbontású ICP-MS-ekben alkalmazhatók kis eltérésekkel. Munkám során a kvadrupól analizátorral ellátott készülékekkel mért izotóparányok tömegdiszkriminációs korrekciójához lineáris formulát alkalmaztam, ahol a tömegdiszkriminációs faktor számítása az alábbi képlettel történt,

$$F = \frac{R_{mért} - R_{valós}}{R_{valós} \cdot \Delta M}, \quad (2)$$

míg a tömegdiszkrimináció korrigálására a következő lineáris egyenlet szolgált:

$$R_{korrigált} = \frac{R_{mért}}{1 + F\Delta M}, \quad (3)$$

ahol $R_{valós}$ a standard mintában a könnyű és nehéz izotópok arányának hiteles (vagy ismert) értéke, míg az $R_{mért}$ a standard mintában méréssel meghatározott ugyanazon könnyű és nehéz izotópok aránya, F a megfelelő tömegdiszkriminációs faktor, ΔM a vizsgált izotópok közötti tömegkülönbség [Rodríguez-González P. et al. 2005a]. Kettős fókuszálású multikollektor-ICPMS műszerrel végzett izotóparány mérés eredményeinek tömegdiszkriminációs korrekcióját az exponenciális korrekciós egyenlettel végeztem, ahol a faktor kiszámítása a következő egyenlettel történt,

$$F = \frac{\lg\left(\frac{R_{valós}}{R_{mért}}\right)}{\lg\left(\frac{M_a}{M_b}\right)}, \quad (4)$$

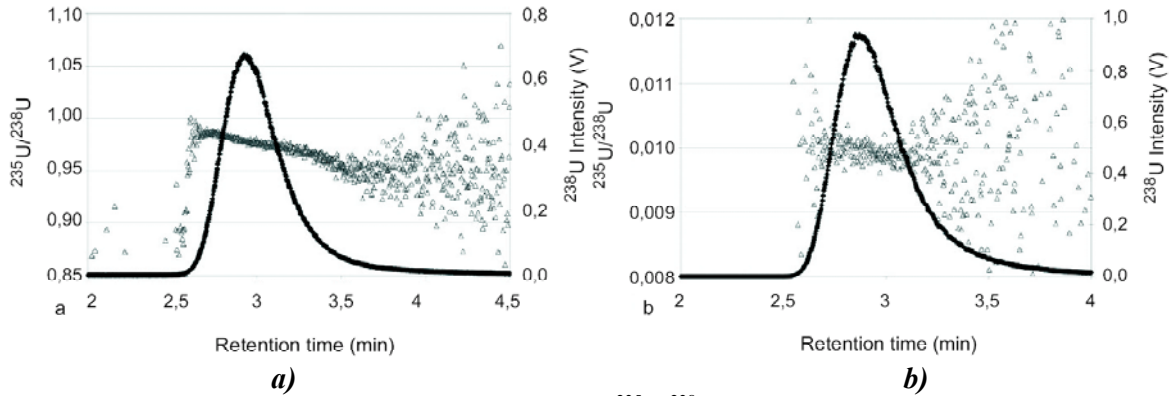
a tömegdiszkrimináció korrigálásához használt exponenciális összefüggést tartalmazó képlet pedig:

$$R_{korrigált} = R_{mért} \cdot \left(\frac{M_a}{M_b}\right)^F \quad (5)$$

A képletekben található tényezők közül $R_{mért}$ és $R_{valós}$ a fent definiált két tényezővel megegyeznek, M_a és M_b az egyes izotópok atomtömegei és F a megfelelő tömegdiszkriminációs faktor [Albarede et al. 2004].

Izotóphígítás módszerét alkalmazó elemanalitikai vizsgálatok során a tömegdiszkriminációs hatások többféle módon korrigálhatók. Monperrus és munkatársai butil-ón komponensek GC-ICPMS-sel való vizsgálata során elemi antimon (Sb) folyamatos (on-line) adagolásával korrigálta a vizsgált ón izotóparányokat [Monperrus et al. 2003]. Az eljárást „külső tömegtorzítási korrekciónak” (external mass bias correction) nevezik. A módszer alapjául az szolgál, hogy mivel az ón és antimon tömegében kis különbség található, a tömegtorzítás hasonló mértékben hat a két elemre, így az Sb felhasználható az ón izotópok tömegtorzításának korrigálására. Vannak olyan külső korrekciós módszerek, melyek derivatizált tripropil-ón komponenseket, míg mások a szervesetlen ón derivatizált változatát használják fel a butil-ón komponensek izotóparány korrigálásához [Inagaki et al. 2003], [Yang L. et al. 2003]. Ruiz Encinar és munkatársai butil-ón komponensek izotóphígításos vizsgálatát úgy végezték el, hogy kísérletükben az izotóphígított minta három párhuzamos injektálása előtt és után is természetes izotóp-eloszlású, azonos módosulattal rendelkező (butil-ón) komponenseket mértek (bracketing procedure). A természetes izotóp eloszlású minták mérési eredményeit az elméleti izotóparányhoz viszonyítva kiszámolták a tömegdiszkriminációs faktort, majd ezek átlagával matematikai úton (lineáris formula, lásd. **3. képlet**) korrigálták a mintában mért ón izotóparányokat [Ruiz Encinar et al. 2000]. Rodríguez-González és munkatársai, butil-ón komponensek mérése során ugyanabból az izotóphígított mintából két különböző izotóparányt ($^{118}\text{Sn}/^{119}\text{Sn}$ és $^{120}\text{Sn}/^{119}\text{Sn}$) határoztak meg és azok által számolt koncentrációt átlagolták („belső tömegtorzítási korrekció”- internal mass bias correction). Megállapításuk szerint a tömegdiszkrimináció ugyanakkora mértékű, de ellenkező irányú volt a két izotóparány esetében [Rodríguez-González et al. 2002].

Folyamatos áramú mintabevitel (porlasztás) és időben változó mintabevitel (pl. HPLC) után mért izotóparányok között szignifikáns különbség adódik, ha nem alkalmazunk tömegtorzítás elleni korrekciót. A stacioner és tranziens jelekben mért izotóparányok közötti nagy eltérés a tömegdiszkriminációs hatás mátrixfüggésével magyarázható. Günther-Leopold és munkatársai 50 ng/g neodímium standard oldat stacioner és tranziens jelének MC-ICPMS vizsgálata során arra következtetésre jutottak, hogy ha a mért $^{143}\text{Nd}/^{146}\text{Nd}$ izotóparányt korrigálják, az izotóparányok jó egyezést mutatnak a két mintabeviteli technikát alkalmazva, habár a tranziens jelre kapott izotóparány érték szórása egy nagyságrenddel rosszabbnak adódott. Arról is beszámoltak, hogy szignifikáns *izotóparány eltolódást* (isotope ratio drift) figyeltek meg tranziens jelek lefutása alatt. Az eltolódás oka nem tisztázott, de a kromatográfias oszlop okozta izotópfractionálódás kizárható az oszlop kiiktatásával, a minta áramló oldatos vizsgálatával (flow injection, FI).



4. ábra Tömegdiszkriminációs hatással nem korrigált $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ arányok (üres háromszög) változása **(a)** 100 ng/g NBS-SRM U-500 és **(b)** 100 ng/g NBS-SRM U-010 urán standard oldatok HPLC-MC-ICPMS technikával való mérése alatt. Az urán kromatográfiás elúcióját a teli háromszöggel jelölt ^{238}U izotóp illusztrálja.

Forrás: [Günther-Leopold et al. 2004]

Két, izotóparányában nagyon eltérő urán referencia anyag (NBS-SRM U-500, melyben az $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ arány = 0,99970, valamint az NBS-SRM U-010 melyben az $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ arány = 0,01014) 100 ng/g koncentrációjú oldatát HPLC-MC-ICPMS vizsgálatnak vették alá és az tapasztalták, hogy míg az $R = 0,99970$ izotóparánnyal rendelkező NBS-SRM U-500 referencia anyag jelének tranziens lefutása során mért $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ izotóparány időben csökkenő lineáris tendenciát mutat, addig a nála 100-szor kisebb izotóparányú standard oldat jelének lefutása során mért $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ izotóparány nem mutat tendenciát, értéke gyakorlatilag egy konstans körül mozog **(4. ábra)**.

Az **4. ábrán** látható, hogy a tranziens csúcs két száránál mért izotóparányok nagyon szóródnak és már nem tekinthetők pontosnak. Ez annak köszönhető, hogy minél kisebb az izotópok intenzitása a tranziens jel lefutása során, annál nagyobb a mért izotóparányok pontatlansága a mérés alatt. A **4/b. ábrán** tapasztaltak után elmondható, hogy a mérés során bekövetkező eltolódás is kisebb, ha a mérendő izotóparány kis érték. Az időben változó jel csúcsmaximumánál mért izotóparányok pontossága megfelelő, míg a szárainál mértek nem, így az adatkiértékelés során meg kell határozni egy elfogadhatósági tartományt. Hasonló jelenség (isotope ratio drift) volt tapasztalható GC-ICPMS technikával mért izotóparányok vizsgálata során is, de a mérés alatt megfigyelhető izotóparány eltolódás csökkenő helyett emelkedő lineáris tendenciát mutatott. A fordított jelenségre Krupp és munkatársai is felfigyeltek [Krupp et al. 2004].

2.2.2.2. Az izotóparány mérés precizitását befolyásoló tényezők

A kvadrupól tömegspektrométerek által nyújtott precizitás elegendő elemanalitikai vizsgálatokhoz (pl. izotóphígítás, biológiai hozzáférhetőség vizsgálat), de nem kielégítő a természetes vagy kozmikus izotópváltozások nyomon követésére. Ötször-tízszer precízebb eredményekhez jutunk egykollektoros, kettősfókuszálású ICPMS technika használatával. A legprecízebb eredményeket (akár egyszeres, akár kettős fókuszálású technikáról van szó) a többdetektoros (multikollektoros) ICPMS készülékekkel érhetjük el, mely megközelíti a TIMS precizitását. A leggyakrabban használt induktív csatolású plazma ionforrással rendelkező tömegspektrométerek izotóparányok mérése során tapasztalható precizitásait (melyeket folyamatos mintaáramok mellett határoztak meg) a **2. táblázatban** foglaltam össze.

2. táblázat Plazma ionforrással rendelkező különböző tömegspektrométerek izotóparány mérés során tapasztalt jellemző mérési precizitás-tartományai, folyamatos mintabevitelt alkalmazva

ICP-MS technikák	RSD (%)
Kvadrupól ICP-MS	0,1-0,5
Kettős fókuszálású egydetektoros ICP -MS	0,05-0,2
Repülési idő ICP-MS	0,05-0,1
Mágneses szektorterű többdetektoros ICP -MS	0,005-0,02

Forrás: [Rodríguez-González P. et al. 2005a]

A mérési precizitást befolyásoló hatások közül a két legfontosabbat szeretném ismertetni ebben a fejezetben: az **ionáram stabilitását** és az **ionszámlálási statisztikát**.

Az izotóparány mérés precizitását befolyásoló egyik fontos tényező az **ionáramok stabilitása**. Mérés során a jel időben változik, fluktuál a mintabevitel módjától függően. A jel instabilitásához a — mintabeviteli technika mellett — plazma esetleges instabilitása, a műszer által okozott „drift” is nagymértékben hozzájárul. Ennek kiküszöbölésére az egyetlen megfelelő mód az, ha az izotópok jelét azonos időben (szimultán) mérjük, így az izotópok arányának meghatározásával a jelstabilitást előidéző hatások kiegyenlítik egymást. A kvadrupól tömegspektrométerekben az említett hatások az izotópok arányának mérésével sem küszöbölhetők ki, mivel a kvadrupól analizátorok szekvenciálisan működnek. Szimultán izotópmérésre a MC-ICPMS készülékek alkalmasak. A TOF analizátorral felszerelt (TOF-MS) készülékek pszeudo-szimultán mérések végrehajtására képesek (az ionáramok mérése időben késleltetett az azonos kinetikai energiával rendelkező ún. ionsomagok előállítására miatt), mérési precizitásuk egy nagyságrenddel rosszabb a MC-ICPMS készülékek által nyújtott értéknél. A MC-ICPMS valóban szimultán detektálja az ionokat, de a mérendő izotópok száma limitált a detektorok száma miatt (általában 9 db, de maximum 16 Faraday-kollektort tartalmaznak). Precizitásuk a felbontással változik, kis felbontásnál a legnagyobb az iontranszmisszió, ezért ott a legprecízebb az izotóparány mérés.

A mért izotóp csúcsának alakja is (mely nem csak a mérés pontosságát befolyásoló tényezők közé tartozik) nagy hatással lehet a mért izotóparányok precizitására. A MC-ICPMS által alacsony felbontás mellett ún. „lapos tetejű” csúcsokhoz (flat top peak) jutunk, mely könnyebben reprodukálható a kvadrupól MS által létrehozott gaussi csúcsalakhoz képest, így a mérés precizitása is jobbnak adódik.

Minden esetben, amikor ionszámláló detektort (elektronsokszorozót) alkalmaznak, az izotóparányok mérése során tapasztalt precizitást (többek között) az **ionszámlálási statisztika** határozza meg, mely négyzetgyökösen arányos az összes mért beütésszámmal [Heumann et al. 1998]. Ez azt jelenti, hogy nagy ionáramok esetén javul az ionszámlálási statisztika, ezáltal precízebbé válik az izotóparányok mérése (természetesen a detektor holtidejét figyelembe véve). Másrészt, a nagy érzékenységgel rendelkező berendezések szintén precíz izotóparány mérést eredményeznek. Ilyen berendezések például a kettős fókuszálású ICPMS-ek, melyek kis felbontással dolgozva ($R=300$) jobb precizitást érnek el a kvadrupól tömegspektrométereknél (lásd **2. táblázat**). Az utóbbi precizitása javítható az integrálási idő (az az idő, melyet a detektor a becsapódó ionok számlálásával tölt) és/vagy a pásztázások számának növelésével. Azonban, tranziens jelek mérése során kompromisszumos értéket kell meghatározni az említett paraméterek beállítása során. Azt a legnagyobb integrálási időt kell alkalmazni, ahol detektor még megfelelően képes követni az időben változó jelek alakját különböző tömegeknél is, annak érdekében, hogy pontos jel alatti területekhez jussunk. Ezért, nem megfelelő beállítások során, pásztázó üzemmódban működő tömegspektrométerek esetén, gyorsan változó jelek izotóparányának meghatározása során hibák léphetnek fel. Az integrálási beállításokból eredő hibát „spektrális torzulásnak” (spectral skew) nevezik [Ruiz Encinar J. et al. 2001].

2.2.3. Kapcsolt analitikai technikák

Kapcsolt analitikai technikákat egyre nagyobb számban alkalmaznak az elemanalitikai kutatások során. Ennek oka, többek között, az előző fejezetben említett mérési zavaró hatások kiiktatására irányuló törekvés, valamint a speciációs analitikai vizsgálatok térhódítása, mely az egyik legjelentősebb alkalmazási területként említhető. A kapcsolt technikák felépítése szerint az elemanalitikai műszerek elé kromatográfias rendszert kapcsolnak, mely segítségével megvalósítható a zavaró mintamatrix mérendőtől való elválasztása, valamint a mérendő elem (és módosulatainak) dúsítása, mely által javítható a mérési eredmény megbízhatósága és az adott elem kimutatási határa.

A kapcsolt technikák fejlesztése során az egyik legfontosabb tényező a technikákat összekötő egység, az ún. „interfész”. Az on-line kapcsolódást biztosító egység szerkezete és működése attól függ, hogy milyen két műszeres analitikai módszer között teremt kapcsolatot. A nagyhatékonyságú folyadékkromatográfia (High Performance Liquid Chromatography, HPLC) és a

kapilláris elektroforézis (CE) ICPMS detektorral való összekapcsolása műanyag kapilláris csövekkel kivitelezhető. A gázkromatográfia (GC) - ICPMS kapcsolásban a két rendszer fizikai összekötése összetett feladat. Különböző kutatócsoportok számtalan ötlettel álltak elő a probléma megoldására, de mindmáig kevés kereskedelmi forgalomban kapható változat létezik. Az egyes interfész típusokat Bouyssiére és munkatársai, a GC-ICPMS kapcsolt technikákról szóló összefoglaló cikkükben mutatják be [Bouyssiére et al. 2002].

A két egység összekapcsolását követően szükség van azok működési paramétereinek (pl. hőmérséklet, áramlási sebesség, megfelelő eluensek) összehangolására. A HPLC kromatográfiai rendszerben uralkodó áramlási sebesség (ml/min) nagyságrendileg megegyezik az általánosan alkalmazott porlasztók mintaáram-szükségleteivel, míg a CE során használt áramlási sebességek a $\mu\text{l}/\text{min}$ tartományba esnek. Az utóbbi technika kis áramlási sebességének kiküszöbölésére alacsony áramlási sebességű porlasztókat alkalmaznak, mint például a HEN (High Efficiency Nebulizer). A kapilláris gázkromatográf ICPMS-hez történő csatlakoztatása során szükség van egy ún. „make up” gázra, mely segítségével szabályozható a GC-ből kiáramló mintakomponens áramlási sebessége a plazma központi csatornájában. A GC-ICPMS kapcsolt rendszer másik fontos jellemzője, hogy a mintakomponensek hőmérséklete nagy (feladattól függően 180 - 300 °C), így a GC-ből a detektor irányába érkező elválasztott komponensek kondenzációját el kell kerülni. A kondenzáció elkerülése érdekében a legtöbb interfész egység elektromosan fűthető.

Attól függően, hogy folyadék vagy gáz halmazállapotú minta jut a plazmába, ún. „nedves” vagy „száraz” plazma képződik. A két esetben eltérőek az optimális működési paraméterek. Az aeroszol változó víztartalmának plazmára gyakorolt hatásait Jakubowski és munkatársai, szisztematikusan összeállított kísérlettel elemezték ICPMS rendszerben [Jakubowski et al. 1993]. Tapasztalataik szerint, ha a plazmába száraz aeroszolt juttatunk, a plazma középső csatornájában csökken az Ar ion koncentráció, míg nedves aeroszol esetén az Ar ion koncentráció a négyszeresére nő. Ezen kívül megváltozik a plazma geometriája is: száraz aeroszol esetén 2 milliméterrel megnő a plazma átmérője és visszahúzóódik a torch belsejébe. Emellett megváltozik a plazma középső csatornájában a maximális ionképződés helye is, mely befolyással van a plazma mintázására vagyis az ionok extrakciójára, így megváltozik a torch megfelelő mintabeviteli mélysége (mm). A megváltozott plazma hatására megváltozik az egyes működési paraméterek optimuma. Plazmába jutó vízgőz a plazma elektronsűrűségének [Caughlin et al. 1987], gerjesztési és ionizációs hőmérsékletének változását idézi elő [Alder et al. 1980], valamint megfigyelték a plazma összehúzódását is víz porlasztása közben [Nowak et al. 1989], mely jó összhangban van Jakubowski és munkatársai által megfigyelt plazmatágulással száraz aeroszol esetében. Az optimálандó paraméterek két csoportra oszthatók: az ionképződést befolyásoló és az iontranszfert befolyásoló paraméterekre. Előbbi csoportba a plazmateljesítmény ill. a porlasztó által létrehozott

áramlási sebességek, az utóbbi csoportba a mintabeviteli mélység és az ionoptikára adott feszültség értékek tartoznak.

Kapcsolt rendszerek esetében az említett paraméterek optimalizálására különböző módszereket alkalmaznak. Folyadékkromatográfiás mintabevitel esetén az említett technikai paraméterek optimalizálása könnyen elvégezhető egy — teljes tömegspektrumot átfedő — ún. hangoló oldat beporlasztásával. Ily módon, az elemspecifikus hangolás a mérendő elem stacioner jelének előállításával azonos plazmaparaméterek között végezhető el. A GC-ICPMS kapcsolt rendszer optimális működési paramétereinek meghatározása azonban összetettebb feladat. A GC-ICPMS rendszerben száraz plazma jön létre, mivel a mérendő oldószermentes vizsgálata valósul meg (hasonlóan pl. az elektrotermikus elpárologatáshoz, ETV vagy a lézerelepárologatáshoz, LA). Száraz aeroszolt mérő rendszerekben a működési paraméterek nehezen optimalizálhatók, hiszen a képződő tranziens jelek lefutása néhány szekundumig tart. Az optimalizálás időben állandó, száraz aeroszol jelének mérésével végezhető el a leghatékonyabban. A mérendő elemből, vagy elemekből száraz aeroszol munkaiigényes mintaelőkészítéssel készíthető és a legtöbb optimalizálási eljárás csak egyetlen elemet vagy egy kis tömegtartományt használ még akkor is, ha a vizsgálat több elem mérésére terjed ki. Egyelemes száraz aeroszol előállítására jó példa egy, a Kim és munkatársai által végzett kísérlet, ahol higany specieszek GC-ICPMS-sel való vizsgálata során higanygőz előállításával biztosítottak állandó jelet a műszerparaméterek optimalizálásához [Kim et al. 1992]. A technikának több hátránya is ismert: a munkát megnehezítik a higanygőz képződésekor betartandó biztonsági előírások, valamint a higany által okozott memóriahatás. Más esetekben a mérendő elemet vagy vegyületét fűthető fémszára viszik fel, így állítanak elő az elemből száraz fémgőzt (Fe) [Jakubowski et al. 1993]. Ezen kívül ismeretes Mo, Re, Mn, és Ag száraz aeroszollá alakítása különböző technikák segítségével. Kreschollek és Holcombe egy olyan eszközt készítettek, mely széles tömegtartományt átfogó száraz aeroszolt állít elő. Az optimalizálást követően azt tapasztalták, hogy szinte minden vizsgált elemre azonos volt a jelnövekedés (átlagban 4,5-szörös), melyből arra következtek, hogy az ionok jobban fókuszálódtak, ami a plazma hatékonyabb mintázását idézte elő [Kreschollek et al. 2007].

Mégis az előbb felsorolt megoldások rutin analitikai felhasználása nehezen megvalósítható időigényességük miatt. Ez előbbieknél egyszerűbben eljárás, ha magát az argonplazmából képződött Ar_2^+ iont [Ruiz Encinar et al. 2000] vagy a plazmagáz valamely „szennyező” (általában nemesgáz) alkotóját használjuk fel stacioner jelként a rendszerparaméterek optimalizálására [Meija et al. 2002]. Utóbbi technikát a közelmúltban kezdték alkalmazni a GC-ICPMS rendszerekben [Gallagher et al. 2003]. Az így előállított stacioner jel felhasználható a mérés folyamán bekövetkező műszeres drift korrigálására és a mérendő elem belső standardjaként is [Krachler et al. 2004], [Moens et al. 1997].

2.3. Szerves ónvegyületek

2.3.1. Szerves ónvegyületek alkalmazásának története

Az ón és annak ötvözetei, már a bronzkor óta fontos szerepet játszanak az emberiség történetében. Szerves vegyületeiről azonban mindössze 150 éve vannak ismereteink. 1852-ben Löwig állította elő az első szerves ón komponenst, majd Sir Edward Frankland volt az, aki a vegyületsoport szisztematikus vizsgálatába kezdett. Eddig közel 800 szerves ón komponenst azonosítottak, melynek legnagyobb része mesterséges, emberi eredetű forrásból származik, kivéve a metil-származékokat, melyek biológiai úton is keletkezhetnek. A tudomány mai állása szerint az ónnak van a legtöbb szerves származéka a többi fémhez képest [Nicholson 1989]. Számuk akkor növekedett meg nagymértékben, amikor az 1940-es években a műanyagipar virágzásnak indult és bizonyos szerves ón származékokat minőségjavító adalékként kezdtek felhasználni a PVC gyártásban. Azóta a mezőgazdaság és az ipar számos területén alkalmaznak mesterségesen előállított ónszármazékokat. Ezek becsült termelése a világon meghaladja az ötvenezer tonnát évente. Az összes termelés 25 %-át a háromszorosan szubsztituált ónszármazékok teszik ki, úgymint a tributil-, a trifenil- és a triciklohexil-ón vegyületek, amelyek közül a legjelentősebb mennyiségben (négyezer tonna/év) a tributil-önt (TBT) gyártják. A háromszorosan szubsztituált szerves-ón komponensek csíraölő hatását, már az 1950-es években felfedezték, azóta óriási mennyiségben alkalmazzák őket különféle vegyipari termékekben (faápolószerek, hajófestékek, növényvédő szerek, stb.) adalékként. Két ismert vegyületüket, a tributil-ón oxidot és a tributil-ón fluoridot Afrikában tesztelték édesvízi csigákon, melyek a humán parazita schistosoma mételyek hordozói. A vegyületeken végzett sikeres kísérletek után az 1960-as években a tributil-ón származékokat algagátló festékekben is alkalmazni kezdték [WHO 1990]. Az egyszeresen, illetve kétszeresen szubsztituált ónszármazékok is nagy jelentőséggel bírnak az iparban, szintén adalékként használják fel őket a PVC és más műanyagok gyártásában, és például háztartási cikkek előállításán, úgymint törőpapír, textil, higiéniai termékek, stb. Az említett szerves ónvegyületek — az ipari gyártási folyamatok és a rengeteg mennyiségben előállított termékek által — folyamatosan a környezetbe kerülnek és toxikus hatásuk miatt visszafordíthatatlan környezeti károkat okoznak a világ számos területén. Állandóan jelen vannak a szárazföldi és a vízi ökoszisztémákban, és már nagyon kis koncentrációban (egyres vízi élőlények esetén 1 ng/l) kifejtik toxikus hatásukat. A súlyos ökológiai problémát felismerve számos ország betiltotta bizonyos szerves-ón származékok használatát és egyúttal arra törekednek, hogy a toxikus vegyületek környezetben lévő koncentrációja megfelelő szint alá csökkenjen. Pontos meghatározásuk az egyes mintákban nagy

kihívást jelent az analitikusok számára. Különböző mérési módszerek kerültek kidolgozásra, melyek megbízhatósága egyre növekszik a kor és a tudomány előrehaladtával [Ebdon et al. 2001].

A következő fejezetekben a szerves-ón származékok — különösen az általam is vizsgált butilezett ónszármazékokkal — kapcsolatos ismereteket mutatom be a témához kapcsolódó irodalom áttanulmányozása alapján.

2.3.2. Kémiai és fizikai tulajdonságok

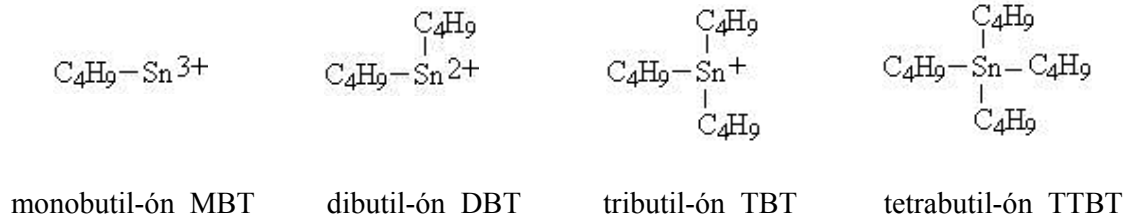
Az ón a periódusos rendszer VI/1 csoport elemeihez, nevezetesen a nemfémes jellegű mutató szén, szilícium, germánium, valamint a fémes jelleggel bíró ólom által alkotott főcsoportozásba tartozik. Vegyjele Sn, ami a latin *stannum* szóból származik. Szobahőmérsékleten ezüstfehér színű, jól kalapálható, hengerelhető, nyújtható fém. Savakban és lúgokban egyaránt oldódik, tehát amfoter elem. Vegyértékelektronjai nemesfémhéjra épülnek. Maximális oxidáció foka +4, de +2 oxidációfokkal egyaránt képez vegyületeket. A +4 oxidáció fokú ónvegyületek vizes oldatban akvakomplexet alkotnak. Tíz természetes izotópja ismert, melyek növekvő tömeg szerinti sorrendben a következők (a relatív gyakoriság zárójelben van feltüntetve): ^{112}Sn (0,97 %), ^{114}Sn (0,66 %), ^{115}Sn (0,34 %), ^{116}Sn (14,54 %), ^{117}Sn (7,68 %), ^{118}Sn (24,22 %), ^{119}Sn (8,59%), ^{120}Sn (32,58 %), ^{122}Sn (4,63%), ^{124}Sn (5,79%) [Neumüller 1981]. A fém ón és annak allotróp módosulatai, valamint szerves-ón vegyületei általános vélekedés szerint nem toxikusak. Sőt, egyes biológia tanulmányok az ónt esszenciális mikroelemként említik az emberi szervezet számára. Az ónból képződő szerves-ón származékok ezzel ellentétben veszélyt jelentenek a környezetre, hiszen egyes élőlényeken kiváltott toxikus hatásuk egyértelműen bizonyított. A szerves ónvegyületek szerkezete egy négy vegyértékű ón fémből és az ahhoz kovalens kötéssel kapcsolódó szerves csoportokból és anionból áll. Általános képletük $R_{n-4}\text{SnX}_n$, ahol R alkil vagy aril csoportot jelöl, n az ónhoz kötődő szerves csoportok számát jelenti 1-4-ig (a csoportok száma alapján mono-, di-, tri- és tetra-szerves-ón komponensekhez jutunk), végül X aniont (pl.: Cl^- , OH^- , CO_3^- , stb.) vagy oxigént illetve, heteroatomon keresztül kovalensen kötődő szerves csoportot (pl.: acetát, benzoát, linoleát, akrilát, stb.) jelent. Létezik néhány két vegyértékű szerves-ón komponens is, de ipari jelentőségük kisebb. Az Sn-C kovalens kötés víz, légköri levegő és hő hatására egyaránt stabil, míg UV sugárzás, erős sav és elektrofil vagy nukleofil ágens jelenlétében a kötés azonnal felhasad. Az egyes komponensek kémiai és fizikai tulajdonsága nagyban függ az ón atomhoz kötődő szerves csoportok (R) számától és azok szerkezetétől, míg az X anionnak az általános vélekedés szerint nincs szerepe a komponens tulajdonságainak kialakításában, hacsaknem önmagában hordoz valamilyen jellemző tulajdonságot [Ebdon et al. 1998b].

A szerves ón komponensek rosszul oldódnak vízben. Vízoldhatóságuk a szerves csoportok hosszának növekedésével csökken és függ a hőmérséklettől, a kémhatástól, a vízben oldott

ionkoncentrációtól és a már említett X alkotótól. A körülményektől függően semleges ionpárt képeznek, komplexet alkotnak, vagy kationként vannak jelen vizes közegben. Az iparban gyakran használt szerves ónszármazékon, a TBTO (tributil-ón oxidon), végzett vizsgálatok szerint vizes közegben disszociál, hidrát kation képződik ($\text{TBT}^+_{\text{aqu}}$), mely aztán a jelenlévő anionokkal (OH^- , Cl^- , CO_3^- , stb.) továbbreagál. A kationos forma a vegyületre jellemző pKa érték alatt stabil (TBT esetén ez az érték 6,51). Az előbb említett hidrolízis tengervízben is végbemegy, amely során tributil-ón hidroxid, tributil-ón karbonát és tributil-ón klorid keletkezik. A tributil-ón kation és az említett vegyületek közötti átalakulás egyensúlyát a kémhatás tehát a következőképpen befolyásolja: semleges pH alatt a hidratált tributil-ón kation ($\text{TBT}^+_{\text{aqu}}$) és a tributil-ón klorid (Bu_3SnCl) forma van jelen, pH=8 kémhatás fölött tributil-ón hidroxid (Bu_3SnOH), tributil-ón klorid (Bu_3SnCl) és tributil-ón karbonát (Bu_3SnCO_3) formák képződnek. Vízoldhatóságukat változó pH mellett 1-200 mg/l közötti értékben határozták meg. Jól oldódnak vízben, és számos szerves oldószerben, úgymint etanolban, éterben, halogénezett szénhidrogénekben, stb. Gőznyomásuk kicsi (pKa értékük alatt a legalacsonyabb), habár a közelmúltban fedeztek fel tengeri környezeti mintákban és városi személtlerakó telepeken illékony szerves-ón komponenseket [Mitra et al. 2005]. Ezek valószínűleg természetes metiláció vagy hidridizáció útján keletkeztek a környezetben.

Ahogy az egyes komponensek oktanol/víz megoszlási hányados értékeiben sincs teljes konszenzus a szakemberek körében, úgy az adszorpciót jellemző értékek tekintetében is nagy az ellentmondás. Az eddig közreadott adszorpciók együtthatók értéke 110 és 55000 között volt. Az értékek között fennálló nagy különbség több tényezőnek is köszönhető. A legfontosabb közülük talán az, hogy az analitikai vizsgálatokat megelőző mintavételi, mintaelőkészítési, tartósítási eljárásokkal kapcsolatos ismeretek meglehetősen hiányosak. Mindenesetre az bizonyos, hogy a leggyakrabban vizsgált butilezett ónszármazékok erősen adszorbeálódnak makrorészecskék felületéhez, melyek vízben, üledékben vagy talajban egyaránt megtalálhatók [Ebdon et al. 2001].

Munkám során vizsgált butilezett ónszármazékok ionos formában felírt szerkezeti képletét a **5. ábra** szemlélteti. A tetrabutil-ón vizsgálata nem volt célja doktori munkámnak, a lenti ábrába a butilezett ónszármazékok teljes bemutatása miatt került be. Az általam vizsgált három butilezett ónszármazék (MBT, DBT, TBT) szerkezeti képletének ionos formában történő bemutatását az indokolja, hogy a környezetben és analitikai meghatározásuk során is kationos formában vannak jelen. IUPAC szerinti elnevezésük helyett triviális nevüket és az abból képzett rövidítésüket tüntettem fel, mely tudományos körökben jóval elterjedtebb a IUPAC nómenklatúra által megadottnál, és dolgozatomban is az előbbi elnevezéseket használom.



5. ábra Butilezett ónszármazékok képlete, elnevezése és rövidítése

2.3.3. Butilezett ónszármazékok a környezetben

2.3.3.1. Butilezett ónszármazékok biológiai hatása

A butilezett ónszármazékok közül a háromszorosan szubsztituált tributil-ónnak van a legtoxikusabb hatása a vízi élővilág számos egyedére. A monobutil-ónt és dibutil-ónt kevésbé tartják toxikus módosulatoknak, bár jobb vízoldhatóságuk miatt — mely hozzájárul koncentrációjuk dúsulásához a vízi ökoszisztémákban — mégis hasonlóan tüzetes vizsgálatoknak vetik alá, mint a tributil-ónt. Az élővilágban esetlegesen előforduló tetrabutil-ónnak egyfajta késleltetett toxikusságot tulajdonítanak, amit akkor fejt ki, amikor bomlási folyamata során tributil-ónná alakul. A legnagyobb figyelmet tehát a tributil-ónnak szentelik, széleskörű csíraölő (biocid) tulajdonságának köszönhetően. Többek között rendelkezik mikrobaölő, gombaölő, rovarölő, atkaölő, peteölő, féregölő, rágcsálóirtó tulajdonságokkal és nagy hatékonysággal pusztítja el a vízi puhatestűeket, algákat is [Fent 1996a].

Az elsők között számon tartott, tudományos körökben sokat hivatkozott, TBT által okozott biológiai katasztrófát 1980-ban észlelték a francia Arcachon öbölben. A probléma eredete 1947 és 1980 közötti időszakra tehető, amikor óriási mennyiségű TBT-t tartalmazó hajófestéket használtak fel a hajóiparban, minden addiginál hatékonyabb algagátló (anti-fouling) tulajdonsága miatt. Hosszantartó hatásuk (4-7 év) révén, a világszerte széles körben alkalmazott algagátló festékek hatóanyaga (TBT), idővel bekerült a vízi ökoszisztémákba, óriási károkat okozva az ottani élővilágban. Az 1980-ban tapasztalt francia osztrigatenyésztés hirtelen visszaesése magára vonta a nyilvánosság és a biológusok, kutatók figyelmét. Az osztrigapopuláció hirtelen csökkenése, a fiatal példányok visszafejlődése, az addig ismeretlen alaktani elváltozások (már 20 ng TBT/l vízben mért koncentráció esetén kagylóhéj elvékonyodás következett be) csaknem tönkretették ezt a fontos iparágat. A francia kormány azonnal elrendelte a TBT tartalmú algagátló hajófestékek

felhasználásának szabályozását. A szabályozás hatására az osztrigapopuláció idővel regenerálódásnak indult. A nagy visszhangot kiváltó eset után Alzieu és munkatársai három éven át nyomon követték az arcachoni öböl vizében és az ott élő osztrigákban a TBT koncentráció változását [Alzieu et al. 1986]. Eredményeik alapján, ötször-tízszer kevesebb mennyiségű TBT-t találtak azokban az osztrigákban, amelyeket röviddel az algagátló szerek felhasználásának szabályozása után gyűjtöttek. Nem sokkal később [Alzieu et al. 1989] megvizsgálták Franciaország Atlanti óceánnál fekvő parti vizeinek TBT szintjét is, és azt találták, hogy az átlagos koncentráció 2-100 ng TBT/l közötti volt. Azonban, mind a kishajó kikötő-medencékben, mind az őszi időszakokban, amikor a hajók téliesítésére készülnek, szignifikánsan megnövekszik a vízben mérhető TBT koncentráció. Az említett esetet követően derült fény a TBT és más szerves ón komponens további toxikus hatására.

Az egyik legjelentősebb felfedezések közé tartozik, hogy a TBT hormonális ún. IMPOSEX (superIMPOsition of SEXual characteristics) hatást fejt ki számos vízi puhatestű élőlényre, mely által a nőstény egyedek elsődleges nemi jellege átalakul, hím nemi szervük szignifikánsan megnövekszik, petevezetékük eltömődik, sterillé válnak. Reprodukcióra képtelenné vált puhatestűek egész populációi pusztulnak ki a szennyezett területeken. Az első IMPOSEX jellegű elváltozást egy elterjedt csiga, a *Nucella lapillus* esetében észlelték többek között nagy hajózási forgalmat bonyolító egyesült államokbeli kikötőkben [Smith 1981] és pl. Dél-nyugat Anglia partjainál [Bryan et al. 1986]. A káros hatást nemcsak csigákon és a mindennapi táplálkozás részét képező számos kagylón is észlelték [Ruiz et al. 1995]. A káros elváltozások a TBT már meglepően alacsony 1 ng/l vízben mérhető koncentrációja esetén jelentkeznek. Az ismeretek tekintetében a tributil-ónt a vízi ökoszisztémák számára extrém toxikus vegyületként tartják számon. Akut és krónikus toxicitást idéz elő tengeri és édesvízi mikroorganizmusokban (baktérium, gomba, alga, stb.), kagylókban, más héjas állatokban és halakban különböző koncentrációk esetén. A tributil-ón oxid genotoxikus hatással van többek között egyes tengeri kagylók (pl. *Mytilus edulis*) embrió-lárva állapotára valamint egyes hal egyedek (pl. guppi; *Rebistes reticulatus*) spermamennyiségét is csökkenti [Jha et al. 2000]. Friss kutatások szerint a szerves ón komponensek a hormonális szervek működését befolyásolják (endocrine disruption), mely óriási károkat okoz az élő szervezetben. Emellett egyes vizsgálatok szerint a PC12 sejtek szerves ón komponensek hatására apoptózist (sejtelhalást) szenvedtek el [Yamanoshita et al. 2000]. Aggodalom övezi szerves ón komponensek vízi táplálékláncban való feldúsulásának gondolatát. Több csúcsragadozóban — madarakban, bálnákban, és már emberek szerveiben is — kimutatható a szerves ón származékok jelenléte. Az emberi szervezetben okozott hatásokról keveset tudunk, az ismert szindrómák a következők: hányás, fejfájás, látási probléma; rövid idejű érintkezés esetén bőr- és légzőszervi irritáció; az

immunrendszer működésében résztvevő egyes fehérjék életképességének szignifikáns csökkenése; más szennyezőkkel való szinergista kölcsönhatás a vérben, pl. poliklórozott bifenilekkel (PCB).

A TBT halálos koncentrációja a vízi élőlényekre rövididejű kitettség esetén 0,04-16 µg/l közötti az egyedtől függően [WHO 1990]. Az MBT esetében az algákra és baktériumokra meghatározott EC50 érték (az a koncentráció, mely a vizsgált faj egyedeinek bármilyen aktivitását a felére változtatja) 15 mg/l és 25 mg/l egyenként. Édesvízi és tengeri halakra a TBT toxicitási koncentrációi nagyon változatosak; az LC50 értékek (az a koncentráció, mely a vizsgált faj egyedeinek felét elpusztítja) 1,5 és 240 µg/l közötti. Patkánykísérletek során megállapított akut orális LD50 toxicitási értékek 94 és 234 mg(TBT)/testsúly kg, míg egérkísérletek során ez az érték 44 és 230 mg(TBT)/testsúly kg [Bulten et al. 2004].

Az emberi szervezetbe szennyezett ivóvíz és üdítőitalok [Sadiki et al. 1999], valamint a tengeri ételek fogyasztása által kerülhet be legnagyobb valószínűséggel szerves ón komponens [Chien et al. 2002], melyek leginkább a vérből és a belső szervekből mutathatók ki (lásd **3. melléklet**). A tributil-ónra megállapított tolerálható napi beviteli érték (TDI, Tolerable Daily Intake) 0,25 µg/testsúly kg [Penninks 1993]. Egy 2004-ben készült felmérés (OT-SAFE) eredménye szerint az európai tengeri halételeket fogyasztóknak (átlagos fogyasztás és TBT koncentráció esetén) potenciális TBT-veszéllyel nem kell számolniuk, azonban vannak országok, ahol a felmérés eredményei aggodalomra adnak okot. Ezek közé tartoznak a nagy mennyiségű halételt fogyasztók, mint például Görögország, Olaszország vagy Portugália, ahol a nagy halfogyasztás párosul a nagy TBT koncentrációval. Ha figyelembe vesszük a tolerálható napi TBT beviteli értéket, akkor egy 60 kg-os személy szervezetébe 93 gramm — átlagos TBT koncentrációval rendelkező — olaszországi kagyló elfogyasztásakor a TDI 100 %-a jut. A felmérés érintette a magyarországi tengeri halfogyasztásból (konzerv hering és szardínia, valamint fagyasztott tőkehal) eredő veszély elemzését is. Tekintettel arra, hogy a magyarok kevés tengeri halételt fogyasztanak és hogy a vizsgált élelmiszerekben a TBT és egyéb szerves-ón komponensek kis koncentrációban vannak jelen, káros egészségügyi hatásoktól nem kell tartanunk [Honlap_2 2004].

Mindazonáltal, kevés humán vizsgálati adat áll rendelkezésre. Potenciális veszély nemcsak a nagymennyiségű tengeri ételeket fogyasztók esetében, de a kis testtömeggel rendelkező személyek (pl. gyermekek) esetében is fennállhat. A szerves-ón komponensek miatt fennálló veszély nemcsak a komponensek oldhatóságától, de a sejtfalakon való átjárhatóságától, valamint az emésztőrendszerben való esetleges degradációtól is függ [Appel 2004, Azenha et al. 2004]. Az emésztőrendszerbe a főzés után elfogyasztott ételekkel (pl. kagylók, halak) együtt is bejuthatnak, hiszen a butil-ón komponensek főzés során nem bomlanak el. Szintén *in vitro* vizsgálatok bizonyítják, hogy a tributil-ón a bélfalhoz vagy a bőrhöz adszorbeálva kerül az emlősök szervezetébe, ahol átjutva a vér-agy gáton a placentában, onnan a magzatba jut [Heidrich et al.

2001]. A szervezetbe került komponens könnyen és gyorsan szállítódik tovább a szervekbe, elsődlegesen a májban és a vesében dúsul. Összefoglalva, a szerves-ón komponenseknek számos krónikus hatása ismert az emberi szervezetre, ilyen többek között az immunszuppresszivitás, endokrinopathia, neurotoxikus hatás, valamint a reprodukciós, fejlődési és teratogén hatás, illetve számos szervi elváltozás és rákkeltő képesség.

2.3.3.2. Felhasználásuk és szennyező források

A szerves ón komponenseket legnagyobb mennyiségben a műanyagiparban, az algagátló festékek gyártása során és a mezőgazdaságban használják fel a világon. A szerves ón komponensek éves termelésének 70 %-át a műanyagipar hasznosítja hő- és fényvédő adalékként, valamint katalizátorként poliuretán habok és szilikon előállítására. Az egyik legismertebb műanyag a polivinil-klorid (PVC) degradációját is mono- ill. dialkil-ón (pl. $R\text{SnX}_3$, $R_2\text{SnX}_2$) vegyületek hozzáadásával előzik meg. A stabilizátort tartalmazó PVC-t aztán alapanyagként használják fel többek között csomagolóanyagok, fóliák, ivóvízcövek, csatornavezetékek, ablakkeretek és bevonóanyagok gyártására. A szerves-ón komponensek ivóvízvezetékekből való kioldódása az első használatkor $35 \text{ mg}(\text{Sn})/\text{m}^3$, minden további használat után $1 \text{ mg}(\text{Sn})/\text{m}^3$. A kioldódási mechanizmust számos tényező befolyásolja, többek között a pH, a PVC típusa és az adalék tulajdonságai [Wu et al. 1989]. Számos tanulmány bebizonyította, hogy a szerves-ón összetevők PVC-ből való kioldódása élelmiszer-, üdítőital-, ivóvíz- és szennyvízszennyezéshez vezet, [Fent 1996b, Sadiki et al. 1999].

Hétköznapi használati termékekben, úgymint sütőpapírban, gumikesztyűben, mosogatószivacsban és az élelmiszerek csomagolására használt celofánban is megtalálhatók a stabilizáló adalékok. Takahashi és munkatársai által vizsgált sütőpapírban sült süteményekben mérhető volt a három butilezett ónszármazék (MBT, DBT, TBT) jelenléte [Takahashi et al. 1999]. Ez újabb bizonyítéka annak, hogy ezek a komponensek nem hőérzékenyek és hogy számolni kell a környezetbe való kioldódásukkal (lásd **3. melléklet**).

A szerves ón komponensek jelentős szerepet játszanak az algagátló festékek gyártása során is, hiszen azok hatóanyagát képezik [Champ et al. 1987]. A vízi élőlények hajótesten való lerakódása, növekedése nagymértékben megnöveli az azonos teljesítmény eléréséhez szükséges üzemanyag mennyiséget, ezért fontos a hajótestek tisztántartása. Az első tengeri algagátló festékek hatóanyaga rézoxid volt, mely hatékonysága csak egy évig tartott. Megnőtt az igény egy hatékonyabb, hatását hosszabb időn át kifejtő algagátló festékre. Az Egyesült Államokban 1970-es évek óta több száz tonna TBT-t tartalmazó festéket használnak fel évente. Hatásmechanizmusát tekintve alapvetően kétféle algagátló festéket különböztetünk meg: a szabályozatlan kioldódású algagátló festéket (nagy koncentrációban körbeveszi a hajót és elriasztja a hajó falára rátapadó

élőlényeket; hatóideje 2 év) és a szabályozott kioldódású festékeket (hatóanyag fokozatosan kerül a környezetbe a hajót körülvevő víz folyamatos eróziója által; hatóideje 5-7 év) [Deb et al. 1987]. Az utóbbi festékekkel frissen festett hajó esetében a hajót körülvevő vízbe jutott TBT mennyiség 6 mg (Sn)/cm^2 , míg az idővel állandósuló beoldódás során lecsökken $1,6 \text{ }\mu\text{g(Sn)/cm}^2$ -re. Így, ha egy kereskedelmi hajó 3 napig állomásozik egy kikötőben, 200 g mennyiségű TBT oldódik a vízbe állandó oldódási sebességet feltételezve [Batley 1996]. Ezért lehetséges az, hogy a legnagyobb TBT szennyeződés a nagy kereskedelmi hajók, hajó kikötők és főleg olyan létesítmények közelében található, ahol hajóépítéssel, hajójavítással és hajófestéssel foglalkoznak. Ezek mellett, nem lehet elhanyagolni a kisebb halász- és hobbihajók által kibocsátott TBT mennyiséget sem, melyek szintén jelentős szennyező forrást jelentenek a vízi ökoszisztéma számára. Továbbá, előszeretettel használják ki a TBT által nyújtott toxikus hatást bóják, rakpartok, halászhálók és ketrecek védelmében [Ebdon et al. 2001].

A mezőgazdaságban használt szerves ón komponensek között nagy számban alkalmaznak triszubsztituált módosulatokat, pl. trifenil-ónt (TPhT), triciklohexil-ónt (TChT), melyek levegőben (permetezés miatt), talajban és talajvízben egyaránt kimutathatók. Ezen vegyületek részletes tárgyalásától itt eltekintenek, mivel az általam vizsgált butilezett ón származékok nem használhatók hatóanyagként mezőgazdasági célra előállított növényvédőszerekben, nagy fitotoxicitásuk miatt.

A fent felsorolt területeken kívül a szerves ón vegyületeket felhasználják még a favédelemben (a cellulóz gombák és baktériumok bontása által előidézett nyálkásodás gátlására), hűtőberendezésekben, erőművek vízhűtő tornyaiban, papírgyártás során, sörfőzdékben, bőr- és textilgyárakban csíraölő, mikrobaölő hatásuk miatt [Ebdon et al. 2001]. A gyárakból az ipari szennyvíz útján kerül ki a toxikus hatóanyag a környezetbe.

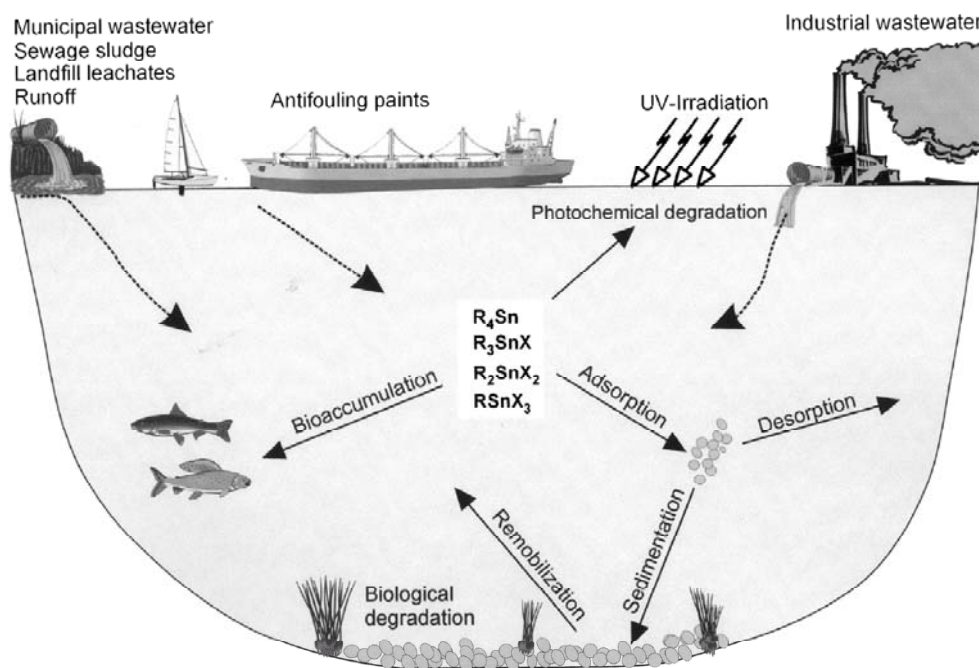
2.3.3.3. Butil-ón komponensek a környezetben

A különböző ökoszisztémákban a szerves ón komponensek, azon belül a butilezett ónszármazékok, sorsát a természetben fellépő fizikai, kémiai illetve biológiai hatások alakítják (**6. ábra**). Az ón kationig történő bomlásuk a szerves (butil) csoportok sorozatos elvesztésével történik:



ahol R alkil- vagy arilcsoportot, míg X aniont, vagy heteroatomon keresztül kapcsolódó szerves csoportot jelöl. A szerves-ón komponensek vízben való lebomlásának leggyorsabb módja a fotolízis (lásd **6. ábra**: photochemical degradation), amelyet a napsugárzás idéz elő. Ennek oka, hogy az ón atom és a szerves csoportok szén atomjai közötti kovalens kötés felbontásához szükséges energia $190\text{-}220 \text{ kJ/mol}$, míg a nap által kibocsátott UV sugárzás energiája (290 nm -en mérve) kb. 300 kJ/mol . Ily módon, ha az ónspecieszek napsugárzásnak vannak kitéve az Sn-C kötés

könnyen felhasadhat [Adelman et al. 1990]. A környezetben a komponensek hidrofób tulajdonságuk miatt a víz felszíni mikrorétegeiben gyűlnek össze, ahol nagy UV sugárzásnak vannak kitéve, mely gyors fotolízishez vezet. Ez a folyamat azonban csak kis arányban játszik szerepet a szerves ón komponensek lebomlásában az UV fény vízrétegen való limitált áthatolóképesége miatt, valamint azért, mert a komponensek vízben lebegő és oldott részecskékhez történő kötődése (adsorption) és azok ülepedése (sedimentation) miatt inkább az üledékben akkumulálódnak.



6. ábra Szerves ón komponensek jellemző útja és eloszlása a vízi ökoszisztémában

Forrás: [Hoch 2001]

A komponensek vízben mérhető, fotolízis által előidézett felezési ideje a körülményektől és a vizsgált komponenstől függően 11 - 144 napra tehető. A természetben fellépő másik fontos tényező, mely a szerves ón komponensek bomlását idézi elő, a biológiai (biological degradation) degradáció. A folyamatban résztvevő leggyakoribb mikroorganizmusok a fitoplanktonok, mikroalgák és baktériumok, melyek optimális körülmények között képesek, többek között, a toxikus tributil-ónt a kevésbé toxikus dibutil-ónná lebontani. A szerves ón komponensek biológiai degradációját természetesen sok tényező befolyásolja, közülük az egyik legfontosabb, hogy a komponensek önmaguk lehetnek a folyamatok inhibitorai nagyfokú toxicitásuk miatt. A biológiai degradáció színhelyeül leginkább a víz felső, fényrel átjárt rétegei szolgálnak, mert ott adottak a

biológiai degradációhoz szükséges körülmények (fény és táplálék). A debutiláció által végbemenő biológiai bomlás mellett biometilációs folyamatok is végbemennek, melyek illékony szerves ón komponensek keletkezéséhez vezetnek. Biometilációt idézhetnek elő egyes gomba- és baktériumtörzsek (pl. szulfátredukáló baktériumok) [Fatoki 1997]. Valószínűleg ezeknek az illékony komponenseknek köszönhető, hogy a szerves ón komponensek az esővízben is kimutathatók. A szerves ón komponensek kémiai úton történő bomlását elektrofil és nukleofil reagensek, például ásványi savak, alkálifémek idézhetik elő a Sn-C kötés felbontása által.

A szerves ón komponensek környezeti körülmények között meghatározott felezési idejében sem egyeznek a kísérleti úton mért értékek. Ennek oka a különböző laboratóriumi körülmények és az eltérő környezeti feltételek lehetnek. A már említett tengervíz felszínén mért felezési idők 4-14 napra [Huggett et al. 1992], de pl. Maguire és munkatársai vizsgálatai szerint több hónapra tehető [Maguire et al. 1986]. A tributil-ón degradációja tengeri üledékekben nagyon lassú, felezési idejét 1-10 évre becsülik [Batley 1996].

Tapasztalatok szerint a TBT az üledékben hosszú távon feldúsul, amit egyfajta „tartálynak” is tekinthetünk, melyből a TBT időről-időre visszaoldódik a környező vízbe (remobilization). Főleg a nagy kereskedelmi kikötők és halászkikötők partmenti iszapjában koncentrálódik, de újabb vizsgálatok szerint, a nyílt óceán fenekén található üledékben is kimutathatók, melyek vízkereskedelmi útvonal alatt fekszenek. A TBT-vel szennyezett üledékeket késleltetett hatású szennyező forrásként tartják számon a környező vizek és élőlények számára, a belőle történő folyamatos kioldódás miatt. Kevés információ áll rendelkezésre azonban az édesvízi és szárazföldi ökoszisztémákban lezajló degradációs folyamatok tekintetében. Az bizonyos, hogy az édesvizekben nagy mennyiségben található huminsav komponensek jelentősen befolyásolják a szerves-ón komponensek környezetre gyakorolt hatását. Édesvízi ökoszisztémákban a TBT felezési idejét 4-5 hónapra becsülik, míg redukív közegben ez az érték több évre tehető [Tessier et al. 2007]. Egyes vizsgálatok szerint csökken a TBT koncentrációja a folyókban, amit a folyamatos hígulásnak, de a fent említett fizikai-kémiai, biológiai bomlásnak is tulajdonítanak.

A tárgyalt komponensek természetben való jelenlétét az élőlények szervezetében való elraktározódása, felhalmozódása (bioaccumulation) is befolyásolja. TBT lipofil tulajdonsága jelentősen közrejátszik abban, hogy nagy mennyiségben képes feldúsulni a vízi élőlények szervezetében. Ehető kagylókon, csigákban és halakban megállapított biokoncentrációs (a testfelületen keresztül történő felhalmozódási) faktor 1 és 152000 között változott [Rüdel 2003]. Az ehető kagylón (*Mytilus edulis*) végzett kutatások szerint szennyezett vízben mért biokoncentrációs faktor 5000, míg szennyezett algával való etetésük után a biomagnifikációs faktor (táplálékláncon keresztül történő felhalmozódás) 2 volt [Laughlin et al. 1986]. Látható, hogy a vizsgált komponensek az egyedtől és a környezeti hatásoktól függően jelentős mértékben dúsulnak az

élőlények szervezetében (a legnagyobb akkumulációs arány kisebb környezeti szennyező koncentrációnál adódott), de a dúsulás elsősorban nem a táplálékláncon keresztül, mindinkább a testfelületen keresztül valósul meg.

3. táblázat Butil-ón komponensek koncentrációja biológiai mintákban (ng Sn/g szárazanyag, ha nincs másképp jelölve)

Sampling		Biological sample	Levels of organotin compounds			Reference
Location	Date		MBT	DBT	TBT	
American harbours and marinas						
Coast, Canada	1995	Mussel	<d.l.–708	<d.l.–1062	20–1198	Chau et al. (1997)
Saint Lawrence river, Canada	1996	Mussel			<1440 ^{a,b}	Regoli et al. (1999)
Asian an Oceanian harbour and marinas						
Japan sea, Japan	1991	Walleye pollock	<3 ^a	<2.5 ^a	2.2–6.4 ^a	de Brito et al. (2002)
Bangladesh	1994	Fish	<5.6–170 ^{a,b}	<0.36–15 ^{a,b}	0.47–3 ^{a,b}	Kannan et al. (1995)
Aomori, Japan	1996	Fish	<d.l.–20 ^{a,b}	<d.l.–50 ^{a,b}	<d.l.–240 ^{a,b}	Ueno et al. (1999)
Coast, Korea	1997–1998	Vivalves	<d.l.–461	23–699	16–1610	Shim et al. (2005)
Coast, Korea	1997–1998	Starfish	51–2860	8–139	7–323	Shim et al. (2005)
Coast, Malaysia	1998	Fish	2.3–7.4 ^{a,b}	<1.3–13 ^{a,b}	2.4–190 ^{a,b}	Sudaryanto et al. (2004)
Aquaculture area, Taiwan	2002	Oyster	<3.3–407 ^{a,b}	<3.9–281 ^{a,b}	<3.8–417 ^{a,b}	Hsia and Liu (2003)
North coast of Kyoto, Japan	2003	Mussel	0.8–2.9 ^a	0.8–3.1 ^a	0.8–11 ^a	Ohji et al. (2007a)
Coast, Vietnam	2003	Clam	2.8–18	4.4–27	3.8–15	Nhan et al. (2005)
Coastline of Hong Kong, China	2004	<i>T. clavigera</i>	<d.l.–336	<d.l.–197	<d.l.–18	Leung et al. (2006)
Coastline of Hong Kong, China	2004	<i>T. luteostoma</i>	<d.l.–51	<d.l.–85	3.8–170	Leung et al. (2006)
Sanricu coast, Japan	2005	Mussel	4–32	3–92	3–287	Harino et al. (2007)
European harbours and marinas						
Northwestern Mediterranean, Spain	1996	Deep sea fish	<d.l.–54 ^a	4.0–67 ^a	1.0–52 ^a	Borghi and Porte (2002)
River Elbe and North Sea	1993	Fish	<d.l.–89 ^{a,b}	<d.l.–55 ^{a,b}	66–490 ^{a,b}	Shawky and Emons (1998)
The Netherlands	1993	Fish	23–41 ^{a,b}	13–183 ^{a,b}	9.2–67 ^{a,b}	Stab et al. (1996)
South west coast, Spain	1993–1994	Oyster	28.1±12.6	59.3±21.3	269±96	Gomez-Ariza et al. (1997)
Strait between Denmark and Sweden	1997	Vivalve	2.5–15 ^b	–	200–300 ^b	Strand et al. (2003)
Baltic Sea, Poland	1998	Mussel	<1.4–4.7 ^a	<1.4–24 ^a	2.2–39 ^a	Albalat et al. (2002)
South west coast, Spain	1999	<i>H. trunculus</i>	63	85	48	Gomez-Ariza et al. (2006)
Coast, Portugal	1999–2000	Mussel	<7.9–41	<2.5–18	<5.7–489	Diez et al. (2005)
North-Western Sicilian coasts, Italy	1999–2000	<i>H. trunculus</i>	<d.l.–167	<d.l.–316	<d.l.–91	Chiavarini et al. (2003)
West coast, Portugal	2000	Mussel	<10–605	<10–345	11–789	Barroso et al. (2004)
Aegean Sea, Greece	2001–2003	Bivalves	<d.l.–151	<d.l.–366	<d.l.–109	Chandrinou et al. (2006)
North west coast, Spain	2005	Oyster	0.4–12.9	7.6–441	74–193	Üveges et al. (2007)
North west coast, Spain	2005	Mussel	52.8–96.1	20.2–25.7	52.8–96	Üveges et al. (2007)

MBT: monobutyltin; DBT: dibutyltin; TBT: tributyltin; <d.l.: below detection limit; n.a.: no data available.

^a Wet weight.

^b ng organotin instead of Sn.

Forrás: [Antizar-Ladislao 2008]

A partmenti és főleg nagy szennyezettségű kikötők közelében különböző kontinenseken élő puhatestűekben és halakban mért butil-ón vegyületek koncentrációjára vonatkozó legfrissebb adatokat Antizar-Ladislao gyűjtötte össze 2008-ban megjelent összefoglaló cikkében, melyet a **3. táblázat** mutat be [Antizar-Ladislao 2008]. A táblázatból kiolvasható, hogy a világ legkülönbözőbb pontjain vett biológiai mintákban eltérő butil-ón koncentráció értékeket mértek, valamint a legtöbb mintában jelentős a bioakkumuláció. A vízi élőlényekben elraktározott komponensek koncentrációjának alakulása, nyomon követése fontos feladat a környezet állapotának felmérése érdekében.

2.3.3.4. Tributil-ón alkalmazására vonatkozó szabályozások

Az 1980-ban a TBT által a franciaországi Archachon öbölben okozott ökológiai katasztrófát követően a francia hatóságok 1982-től betiltották a TBT tartalmú algagátló festékek használatát a 25 méternél kisebb hajók esetében. A következő években a világ számos, nagy vízi kereskedelmi és hajózási tevékenységet bonyolító országa követte a francia példát és szabályozta a TBT tartalmú algagátló festékek használatát. Elsőként 1985-ben az Egyesült Királyság, 1989-ben Kanada és Ausztrália, 1990-ben Japán vezette be a szabályozást. Kanada a hajók hossza helyett a TBT egységnyi felületről kioldódó maximálisan megengedhető koncentrációját határozta meg $4 \mu\text{g TBT}/\text{cm}^2$ értékben. Japánban a kisebb hajókon és halászhálókon használt TBT tartalmú algagátló felületkezelő anyagok szabályozása mellett döntöttek, míg a nagy óceánjáró és mélyvízi halászhajók ma is alkalmazhatják a kérdéses festékeket. Ausztria, Svédország és Svájc azonban teljesen betiltotta a TBT tartalmú festékek használatát. Általánosan $2 \text{ ng TBT}/\text{l}$ koncentrációt szabtak meg környezeti vízminőségi mutatónak. 1989-ben az Európai Közösség által megállapított 89/677/ECC rendeletben a szerves ón komponensek használatára vonatkozó előírásokat rögzítik. A legtöbb ország mára már adoptálta a 25 méternél kisebb hajókra vonatkozó tiltást, ami természetesen az alumíniumtestű hajókra nem vonatkozik, hiszen az ilyen hajók esetében a réztartalmú algásodásgátló festékek korrózió miatt nem alkalmazhatók. A szabályozások következtében a TBT vízben mért koncentrációja csökkenésnek indult, de toxikus hatása az arra érzékeny vízi élőlényekre megmaradt. Ez utóbbi annak tulajdonítható, hogy a tiltások után is magas volt a TBT koncentráció a vizsgált üledékekben és vízi puhatestűekben [Becker-van Slooten et al. 1995]. Ezért 1990-ben az International Maritime Organization (IMO) javasolta a TBT tartalmú algagátló festékek használatának betiltását az egész világon. 2001-ben a US EPA (Environmental Protection Agency of the United States) a tributil-ón és a trifenil-ón komponenseket felvette a Környezeti Endokrin Roncsolók listájára (hormonális hatású anyagok listája), majd azt követően az Európai Unió az elsőbbségi anyagok jegyzékébe, melyet a 2455/2001/EK határozatban rögzítettek [EK-Határozat 2001]. A határozat szerint az Európai Közösség célja a listában szereplő vízi környezetre, ezáltal az ivóvíz minőségére is veszélyt jelentő anyagok 2020-ig történő kibocsátásának megszüntetése, valamint a tengeri környezetben a természetes módon előforduló anyagok esetében a háttérértékeket megközelítő, az ember által előállított mesterséges anyagok esetében pedig nullához közeli koncentráció értékek elérése a cél.

2.3.3.5. Szerves-ón vegyületek jelenléte és vizsgálata Magyarországon

Magyarországon, az Európai Unióhoz történő csatlakozást követően a Víz Keretirányelv [EK-Irányelv 2001] alapján vizsgálni kell a víz és vízi környezet állapotát, ezen belül az elsőbbségi

anyagok (köztük a szerves ón komponensek) jelenlétét. Hazánkban eddig, a szerves ón származékok környezeti mintákban történő vizsgálatára a Duna-védelmi Nemzetközi Bizottság (ICPDR, International Commission for the Protection of the Danube River) munkájának keretében került és kerül sor. A Duna menti országokon átívelő környezetvédelmi megfigyelő hálózatot (TNMN, Transnational Monitoring Network) az Európai Unió is támogatja. Céljuk a Duna jó vízminőségének elérése és megtartása. Ennek érdekében született meg a JDS2 (Joint Danube Survey 2) projekt, mely során 2007. nyarán a Duna teljes hosszán, tíz országot érintő kutatóhajót indítottak el, hogy felmérjék a Duna és annak környezetében mérhető elsőbbségi anyagok jelenlétét és kockázatát. Szerves ón komponenseket négyféle mintában vizsgálták: víz, lebegőanyag, üledék és biológiai minták. Ötven napon át tartó útjuk során a nemzetközi kutatócsapat 124 mintavételi helyet érintett. A gyorseszteket (pl. pH, víz hőmérséklet, vezetőképesség, klorofill-, nitrát-, nitrítartalom, stb) hajón kialakított rögtönzött laboratóriumban végezték el, míg az összetettebb vizsgálatokat Európa számos országának laboratóriumban, köztük magyarországi laboratóriumban végezték el. A mérési eredményeket 2008 nyarán tették közzé a ICPDR honlapján [Honlap_1 2008]. Magyarországi mintákra vonatkozó mérési eredményeket a Környezetvédelmi és Vízügyi Minisztérium (amely, az egyezmény részes feleként támogatta a projektet) bocsátotta rendelkezésemre. A vízvizsgálati eredményekből kiderül, hogy a monobutil- és a fenil-ón származékok nem voltak kimutathatók a Duna magyarországi szakaszán, míg a DBT és TBT⁺ koncentrációja 0,3 – 1,2 µg/l között volt, mely eredmények a víztest kockázat-besorolása során TBT kationra vonatkozó küszöbértéket (1,5 ng/l) meghaladták, így a vizsgált víztestek a kritikus csoportba sorolhatók. Lebegőanyagban mért szerves-ón komponensek közül MBT és DBT (6,3 – 9,5 µg/kg), valamint trifenil-ón (5,4 – 11 µg/kg) komponensek voltak mérhetőek közel azokhoz a területekhez, ahol a vízmintákban is találtak szerves-ón komponenseket (Szöny, Szob, Dunaföldvár, Herceghalom). A magyarországi üledékmintákban fenil-ón származékokat nem találtak, azonban mindhárom butil-ón származék azonos területről származó mintákban volt jelen. Ezek közé tartozik pl. a Mosoni Duna vége, Vág torkolata, Szöny, Ráckevei Dunaág kezdete, Baja, Hercegszántó. A butil-ón komponensek koncentrációja ezeken a területeken 5,0 – 19 µg/kg között volt. A három butil-ón származék legmagasabb koncentrációját azonos helyen, a Ráckevei Dunaág kezdeténél mérték: MBT 15 µg/kg, DBT 19 µg/kg és TBT⁺ 12 µg/kg értékkel. A Duna magyarországi szakaszán butil-ón komponensek vizsgálata céljából 12 ponton vettek biológiai mintákat a kutatók. TBT minden egyes mintában mérhető koncentrációban volt jelen. Mindhárom komponens legnagyobb koncentrációban a Vág torkolatánál vett *Unio tumidus* kagylóban mutatkozott 7 µg/kg (MBT), 13 µg/kg (DBT) és 29 µg/kg (TBT⁺) koncentrációban.

2.3.4. Butilezett ónszármazékok analitikai meghatározása

Az analitikus szakemberek számára ismeretes, hogy egy komponens környezeti koncentrációjának pontos megállapításához egy teljes vizsgálati folyamat felállítására van szükség. A vizsgálati folyamat — mely a mintavételtől a tartósításon és mintaelőkészítésen át a komponens detektálásáig (majd az azt követő adatkiértékelésig) tart — hatékonysága az azt felépítő lépések hatékonyságától függ. Éppen ezért nagy hangsúlyt kell fektetni az egyes lépések kézbetarthatóságára és a minőségbiztosításra annak érdekében, hogy megbízható eredmény szülessen, melyből a szakemberek a megfelelő konklúzióra juthatnak. A szerves ón komponensek meghatározására használt mérési módszerek utóbbi tíz évben mutatott rohamos fejlődésének köszönhetően megnőtt a mérési eredmények pontossága és megbízhatósága, melyek azonban csak gondosan ellenőrzött mintavételi és mintaelőkészítési módszerek mellett érvényesek.

2.3.4.1. Mintavétel

Az analízis során, az esetek többségében, a legnagyobb gondot a mérési módszer fejlesztésére fordítják, míg a mintavételt és annak körülményeit elhanyagolható mértékben veszik figyelembe. A valóságban azonban egy vizsgálati folyamat teljes becsült bizonytalanságához maga a mérés kb 15-20 %-kal, míg a mintavételből eredő bizonytalanság akár 99%-kal is hozzájárulhat. Annak érdekében tehát, hogy csökkenjen a mintavételből származó bizonytalansági faktor, érdemes egy előre megtervezett mintavételi stratégiát felállítani. Minden esetben meg kell fogalmazni az analízis célját, hogy a mintavételt annak megfelelően lehessen elvégezni.

Ha a butilezett ónszármazékok vízi ökoszisztémában történő eloszlásának és hatásának tanulmányozása a cél, víz, üledék és biológiai minta begyűjtésére egyaránt szükség van. A vizsgálandó komponensek nemcsak a minták között, de a környezeti mintákon belül sem oszlanak meg egyenletesen. Gyakori jelenség, hogy a TBT koncentrációja például nagyságrendekkel nagyobb a vízfelszínen kialakuló mikrorétegben, mint a mélyebb vízrétegekben, mert erősen kötődik a vízfelszínen lebegő részecskékhez. Ezért, ha felszíni vizek átlagos butil-ón tartalmára vagyunk kíváncsiak, 50 cm-rel a vízfelszín alatt kell mintát vételezni [Caricchia et al. 1992]. Megfigyelések szerint a szerves-ón koncentráció csökken, ahogy a víz egyre mélyül. Vízmintavételi befolyásoló tényezőként tartják számon az árapály jelenséget is, mely hígító hatását figyelmen kívül hagyva alul- vagy túlbecsülhető a kapott eredmény. A US EPA ajánlása szerint a vízmintavételt a lassú dagály idejére érdemes időzíteni. Monobutil-ón környezetben mutatott eloszlásában is megfigyelhetők térbeli különbségek. Az MBT a víz/üledék határfelületen feldúsul, és mivel jobban oldódik vízben a többi butilezett ónszármazéknál, rövid idő alatt a vízfázisba kerül.

Üledékmintát a felszíntől számított 2 cm mélységben érdemes vételezni (hiszen a komponensek koncentrációja itt a legnagyobb), olyan eszközzel, mely nem kavarja fel az üledék felszínét. Biológiai minták segítségével megállapítható a vizsgálandó komponensek dúsulása a táplálékláncban, hatásuk az egyes egyedekre, és segítségükkel nyomon követhető a komponensek mennyiségének változása a környezetben (erre jó példa Stáb és munkatársai által édesvízi zebraagylókkal végzett biomonitring vizsgálata [Stáb et al. 1995]).

A komponensek koncentrációja évszaktól függően is változik. Nyári időszakban jelentősen megnő az antropogén forrásból származó szennyezés a hobbihajók megjelenésének következtében. A hideg-meleg évszakok változása által a bomlási folyamatok is más-más kinetikával játszódnak le. Nagyobb szerves ón koncentráció leginkább a tavaszi és nyári időszakban észlelhető [Caricchia et al. 1992].

A mintavételt követő eljárások tekintetében sincs egységes álláspont a vizsgáló laboratóriumok között. Számos vizsgálat során a begyűjtött vízmintákat 0,45 µm szűrőn szűrték át, hogy megállapítsák az oldatban lévő komponensek koncentrációját, mivel a szerves ón komponensek toxicitási értékeit is az oldatban lévő formára vonatkoztatják. Az így meghatározott koncentráció értékek alapján azonban alábecsülhető az érintett terület szennyezettsége, hiszen a szűrés során eltávolított részecskékhez kötött komponensek koncentrációja rejtve marad [Young et al. 1986]. Másrészt, a szűretlen mintákban mért eredmények nehezen hasonlíthatók össze, az eltérő hatásfokú extrakciós technikáknak köszönhetően.

2.3.4.2. Butilezett ónszármazékok stabilitása a minták tárolása során

A minták tárolása szintén kritikus pontja a teljes vizsgálati folyamatnak, hiszen a mintában lévő ón-módosulatok változáson mehetnek keresztül a tárolás során. Összetételbeli módosulás keletkezhet többek között szennyezés útján, az egyes módosulatok egymásba való átalakulásával, valamint UV sugárzás ill. mikrobiológiai úton történő lebomlás által. Az említett folyamatok jelentősen függnnek a hőmérséklettől, így a tárolás során elengedhetetlen a megfelelő hőmérséklet biztosítása. Ón-módosulatokon végzett stabilitási vizsgálatok során kiderült, hogy a hőmérséklet mellett más tényezők is befolyásolják a folyamatokat, úgymint a pH, a tárolóedény típusa, a mintamátrix és a fény. Quevauviller vizsgálatai szerint a TBT négy hónapon keresztül stabil maradt szűrt és savanyított (pH=2) *tengervízben*, 4 és 20 °C-on, a mintát pyrex üvegben tárolva a sötétben [Quevauviller et al. 1991]. Ugyanezen körülmények között DBT és MBT csak 4 °C-on bizonyult stabilnak. A komponensek tárolhatóságát fagyasztott illetve levegőn szárított *üledékmintában* is megvizsgálták, és azt tapasztalták, hogy TBT és DBT 4 és 20 °C-on egyaránt stabilak, míg az MBT mennyiségében szignifikáns csökkenés mutatkozott. A kutatók tapasztalata szerint abban az esetben garantált hosszútávon a komponensek stabilitása, ha mintavételt követően a mintákat mihamarabb

lefagyasztjuk és $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on a sötétben tároljuk. Fagyasztva szárított *kagylómintán* végzett tárolási kísérletek szerint a mintákat -20 és $+4\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on a sötétben tárolva a bennük lévő TBT 6 hónapig stabil marad, míg szobahőmérsékleten vagy $+40^{\circ}\text{C}$ -on a TBT jelentős mennyisége elbomlik. Ezzel egy időben az MBT mennyiségének növekedése figyelhető meg, mely a TBT bomlási mintázatáról szóló elméletet erősíti [Caricchia et al. 1994]. Quevauviller és munkatársai vizsgálatai során a butil- α -nonyl- β -D-glucosid komponensek az előbb említett vizsgálatokkal ellentétben (pl. [Quevauviller et al. 1991]) mindössze 3 hónapig maradtak stabilak, mely a kutatók szerint a vizsgált *szűretlen tengervízben* jelenlévő nagy oldott anyag mennyiségének köszönhető.

2.3.4.3. Mintaelőkészítés

Szerves ón komponensek — csakúgy, mint minden speciációs analízis esetén — vizsgálata során az adott mintát oly módon kell kezelni, hogy az ón, és a hozzá kovalens kötéssel kapcsolódó szerves csoportok által létrehozott szerves ón kationokat megőrizzük eredeti állapotukban. Ennek érdekében a mintaelőkészítés minden egyes lépését optimalizálni kell, elkerülve a nemkívánatos bomlási folyamatokat, vagy interspeciesz átalakulásokat. Emellett, a lehető legnagyobb kinyerési hatásokra kell törekedni és arra, hogy a mintában jelen lévő összes módosulat meghatározásra kerüljön.

Az ónspeciációs mintaelőkészítési technikák több lépésből állnak. Az első lépés foglalja magában a specieszek mintamátrixtól történő elválasztását, melyet a komponensek derivatizációja (főleg gázkromatográfiás vizsgálatok alkalmával illékony származékok előállításával), illetve extrakciója követ tisztítási lépés beiktatásával, ahol szükséges. Ezt követően kerül sor az ónspecieszek elválasztására, és végül a detektálásra.

Ónmódosulatok mintamátrixtól történő elválasztására, vagyis a **komponensek kinyerésére** többféle módszer található az irodalomban. Eddigi ismereteink szerint, a szerves ón komponensek nincsenek beágyazódva élő sejtekbe, illetve nagy biomolekulákba, így mintamátrixból történő kinyerésük nagyrészt egyszerű oldószeres extrakció által megvalósítható. Az oldószeres extrakciós eljárásokat csoportosíthatjuk az oldószer polaritása, valamint az oldószerhez adott sav ill. komplexképző ágensek szerint. Abalos és munkatársai 1997-ben íródott összefoglaló cikkében részletes leírást adnak a legelterjedtebben alkalmazott üledék és biológiai mintákon végzett extrakciós eljárásokról [Abalos et al. 1997]. Ily módon megkülönböztettek *apoláris*, *savat tartalmazó apoláris*, illetve *poláris* oldószerrel használt extrakciós technikákat. Szervetlen (pl. üledék) és szerves (pl. biológiai) mintákból *apoláris oldószerrel történő extrakció* során leggyakrabban kis polaritású oldószereket alkalmaznak, úgymint hexán, benzol, toluol vagy diklórometán. A kinyerési hatások növelése érdekében igénybe vesznek mechanikai rázatást, ultrahangos ill. mikrohullámú kezelést vagy Soxhlet-extrakciót. Ez a technika leginkább az apoláris

komponensek kinyerésének kedvez, így TBT kinyerése esetében megfelelő, míg DBT és MBT esetében kedvezőtlen kinyerési hatások adódnak üledékminta vizsgálatokor. A *savat tartalmazó apoláris oldószerekkel történő extrakció* során közepes polaritású oldószereket alkalmaznak, úgymint a pentán, hexán, izooktán, etilacetát, melyhez savas reagensként legtöbbször sósavat, de ionpárképző hatásuk miatt egyes esetekben hirogén-bromidot és ecetsavat is adagolnak. Abalos és munkatársai felmérése alapján ez a legnépszerűbb technika szerves ón komponensek kinyerésére üledék ill. biológiai mintákból. Az előbbi módszer után a *poláris oldószerekkel történő extrakciót* alkalmazzák a leggyakrabban, mely során vizes sósavoldatot, ecetsavat, poláris szerves oldószereket (pl. metanol, aceton) ill. azok savakkal (pl. sósav, ecetsav), lúgokkal (NaOH) alkotott oldatait használják extrahálószerként.

A vízzel nem elegyedő, ionos jellegű, kovalens kötésekkel tartalmazó, kevesebb számú szerves csoporttal rendelkező ónmódosulatok (pl. DBT, MBT) extrahálószerben való oldhatósága megnövelhető *komplexbépző ágensek és savak* (pl. sósav) extrakciós oldószerekhez történő hozzáadásával. Pellegrino és munkatársai tizenkét kinyerési (extrakciós) módszert hasonlítottak össze kagylómintából butil- és fenil-ón komponensek vizsgálatára azonos körülmények mellett (azonos labor, előkészítő személy, derivatizációs ill. tisztítási módszer, adatkiértékelés). A vizsgálatból kiderül, hogy a leghatékonyabb kinyerési módszer butil-ón komponensek esetén a metanol, sósav és tropolone (2-hidroxi-2,4,6-cikloheptatrién-1-on) komplexképző vegyület által alkotott oldószerekkel valósult meg, bizonyítva ezzel a savas közeg és a komplexképző ágens kinyerésre gyakorolt pozitív hatását [Pellegrino et al. 2000].

Kinyerési hatások növelésére ismeretes még szerves oldószerekkeverékek (pl. hexán-etilacetát, hexán-dietiléter, stb.) alkalmazása, valamint a komponensek NaCl-dal történő kimosása, mechanikus ráztatás, ultrahangos és mikrohullámú kezelés és biológiai minták esetén a kis energiájú kevertetés is. Utóbbi technikák nemcsak az egyes módosulatok kinyerési hatását növelik, de órákról percekre csökkentik a kinyerési időt is. Az említett reagensek tehát tovább javíthatják a kinyerési hatást, de túlzott mennyiségben növelhetik a zavaró mátrixkomponensek mennyiségét. Ebből adódóan például a komplexképző tropolone használatakor, GC elválasztás előtt, tisztítási lépést kell beiktatni. Tisztítási eljárást például apoláris oldószerekkel történő kinyerés után is alkalmaznak, ahol fennáll a veszélye a mátrixkomponensek vizsgálandóval történő közös extrakciójának. A mátrixkomponensek (lipidek, zsírok, fehérjék, szulfidok, magas forráspontú komponensek) csökkenthetik a derivatizáció hatását, és interferenciát okozhatnak a detektálás során. A tisztítási eljárásokat leggyakrabban az extrakciót vagy a derivatizációt követően végzik különféle adszorbens töltetekkel (szilika, Florisil, timföld, C18), szűréssel, centrifugálással, ill. HPLC elválasztás esetén előtétoszlop beiktatásával.

A fent említett kinyerési technikák mellett alkalmazzák még a szuperkritikus folyadék extrakciót széndioxiddal (SFE), a gyorsított folyadék extrakciót (Accelerated Solvent Extraction, ASE vagy Pressurized Liquid Extraction, PLE) [Marcic et al. 2005], szilárd fázisú extrakciót (SPE) [Camel 2003], szilárdfázisú mikroextrakciót (SPME) [Aguerre et al. 2001] és annak speciális, egy cseppnyi szorbenssel működő változatát, a Single Drop Microextraction-t (SDME) [Jeannot et al. 1996], valamint az újabb keletű, a vizsgálandó komponens molekuláris „lennyomatával” működő szilárd fázisú extrakciót (Molecularly Imprinted Solid-Phase Extraction, MIPS) [Gallego-Gallegos et al. 2006]. Ezek a modern technikák nemcsak a komponensek mátrixtól történő elválasztására alkalmasak, hanem azokat szelektíven megkötve elődúsítást is elvégeznek, és akár a komponensek átmeneti tárolására is szolgálhatnak.

Tapasztalatok szerint biológiai minták feltárására egyre ritkábban alkalmaznak *enzimátikus illetve lúgos hidrolízist* abból kifolyólag, hogy az ónspecieszek nincsenek beágyazódva a szöveti sejtekbe és biomolekulákba, így a sejtek teljes elfolyósítására sincs szükség. Emellett, ezek a módszerek, más kinyerési technikákhoz viszonyítva rosszabb kinyerési hatásokkal bírnak [Dietz et al. 2007].

A vizsgálni kívánt komponensek mintamátrixtól történő elválasztását a szerves ón komponensek derivatizációja követi. A derivatizáció, vagy más néven **származékképzés**, segítségével a kis gőztenzióval rendelkező szerves ón komponensek illékony származékokká alakíthatók át kémiai reakció segítségével. Erre a lépésre azért van szükség, mert a szerves ón komponensek legnagyobb része nem illékony, így gázkromatográfias vizsgálatuk nem végezhető el. Kivételt képeznek a szerves ón halogenidek, melyek derivatizáció nélkül is vizsgálhatók GC-vel, de nagy hőérzékenységük miatt veszteség léphet fel a mérés során. A származékképzés egyúttal segítheti a komponens mintamátrixtól történő elválasztását is, valamint elődúsíthatja a vizsgálandó komponenst, illetve megnövelheti az adott elválasztástechnika, így pl. a folyadékkromatográfia szelektivitását a derivatizált komponensekre nézve. Az ónspeciáció területén három fő származékképző módszert alkalmaznak: a hidridfejlesztést, a Grignard reagenssel történő alkilezést és az etilezést nátrium-tetraetil-boráttal (NaEt₄B).

A *hidridfejlesztés* egyike a legrégebben alkalmazott származékképző módszereknek. A folyamat során a vizsgálandó komponens vizes fázisban nátrium-borohidriddel (NaBH₄) reagál és illékony szerves ón hidrid képződik. A folyamat előnye, hogy nagy hatásokkal viszonylag gyorsan végbemegy. Ismeretes on-line és off-line alkalmazása, de az illékonyaságból adódó veszteségek elkerülése érdekében az on-line módszer előnyösebb. Ez utóbbit leggyakrabban atomabszorpciós (AAS) vizsgálatokhoz alkalmazzák [Pannier et al. 1994]. A szerves ón komponensek hidridképződési hatékonyságát többek között a redukálószer (származékképző reagens, NaBH₄) koncentrációja, a közeg kémhatása és a mintamátrix jellege befolyásolja. A megfelelő pH

biztosítását nem sósavval, hanem ecetsavval végzik, mely javítja a hidridképződés hatásfokát. Valódi, főleg szilárd minták vizsgálata során azonban zavaró hatások gyengíthetik a származékképzés hatékonyságát. Asbey vizsgálatai szerint a komponensek mintamátrixból történő kinyerése során feleslegben használt tropolone gátolja a hidridképződést [Ashby et al. 1989]. Szintén zavaró hatások (pl. habképződés) lépnek fel nagy fém- és huminsavtartalmú üledék és nagy zsírtartalmú biológiai minták vizsgálata esetén, melyeket maszkírozó ágensek, pl. EDTA, KI, L-cisztein, aszkorbinsav, stb., hozzáadásával küszöbölnek ki. További hátrányként említhető, hogy fenil-ón származékok vizsgálata esetén a módszer nem alkalmazható.

A hidridképzéstől eltérően szilárd- és folyadékmintákban egyaránt jó hatásfokkal működik a *Grignard* reagenssel történő *alkilezéses* származékképzés. A származékképző reagens általános képlete $R'MgX$, ahol R' lehet metil-, etil-, propil-, butil-, pentil-, hexilcsoport, X aniont jelöl. Segítségével stabilis, illékony tetraalkil-ón ($R_xSnR'_{x-4}$) származékok keletkeznek. Az illékony szerves ón származékokat folyadék-folyadék extrakció segítségével el kell különíteni az extraktumból. A folyamat előnye, hogy nagy a hatékonysága és jól reprodukálható. Hátrányként több tényező is említhető. Első fontos hátránya, hogy a Grignard reagens gyűjtőnéven szereplő vegyületek veszélyes anyagok, hirtelen heves reakcióba lépnek, pl. vízzel, savakkal, alkohollal, ezért kezelésükhöz megfelelően képzett személyzet és megfelelő eszközök szükségesek. A reakcióelegyben feleslegben maradt reagenst minden esetben „hatástalanítani” kell, mielőtt a komponenseket továbbvizsgálánk. Stáb és munkatársai szerint, a szerves ón komponensek anionjai nincsenek hatással a származékképzés folyamatára, és a megfelelő reakcióidő megválasztásával a hatásfok optimalizálható [Stáb et al. 1994]. Az alkilezőszer tömény oldatát alkalmazva, akár szobahőmérsékleten is viszonylag rövid idő alatt végbemegy a folyamat, de a jobb hatásfok elérése érdekében az oldatot melegítik, ami felveti a komponensek degradációjának veszélyét. További hátránya, hogy magas kéntartalmú üledékek vizsgálatkor dialkil-monoszulfid (-diszulfid vagy – triszulfid) vegyületek keletkeznek, melyek reagálva az alkilezőszerrel, csökkentik a hatékonyságot és akár zavaró vegyületekként is szolgálhatnak a detektálás során [Cai et al. 1994]. Összetett mátrixszal rendelkező minta esetén csapadékképződés is megfigyelhető. Egyes kutatók, etil- és metilcsoportot tartalmazó Grignard reagens használata közben jelentős szerves ón veszteséget tapasztaltak a szerves oldószer nitrogéngázzal történő elpárologtatása közben, mely a keletkezett komponensek nagy illékonyaságára utal [de la Calle-Gutiñas et al. 1997]. A fenti kutatók azt is bebizonyították, hogy különböző alkilcsoportot tartalmazó Grignard reagensekkel a kagylómintában vizsgált szerves-ón komponensek közel azonos hatásfokkal képeznek származékot azonos körülmények között. Metilezett Grignard reagens alkalmazása során a minta természetes metil-ón módosulatai nem vizsgálhatók.

A harmadik származékképző módszer alkalmazásakor a reakcióidő minimálisra csökkenthető a megfelelő reakciókörülmények biztosításával. A *nátrium-tetraetil-boráttal (NaEt₄B) történő etilezési* reakciót befolyásoló tényezők közé sorolható az ónhoz kapcsolódó szénláncok száma, a szénláncok jellege, a közeg pH-ja (optimum pH szigorúan 4-5 közötti). Amennyiben szilárd mintából kinyert extraktumban végezzük a származékképzést, a nátrium-tetraetil-borát koncentrációja nem befolyásolja a hatásfokot, azonban ha közvetlen etilezést végezzük üledék vagy biológiai mintában, szükség van a reagens koncentrációjának növelésére az esetleges mellékreakciók miatt. Vízminta esetén megvalósítható a komponensek *in situ* származékképzése. Erős savak jelenlétében a nátrium-tetraetil-borát elbomlik, így ha a komponensek mátrixból történő kinyerése során savat tartalmazó elegyet alkalmaztunk, érdemes a komponenseket szerves oldószerbe átvinni, vagy a pH-t pufferrel beállítani.

A származékképzési folyamatok egyik nehézsége, hogy a kalibrációhoz szükséges derivatizált standardok nehezen beszerezhetők, viszont a mintakomponensekhez hasonlóan előállíthatók. A reakciókörülmények kis változásával a származékképzési folyamatok hatékonysága csökkenhet, vagy a nem körültekintő kezelés hatására a mérendő elveszhet, ezért a származékképzést az analízis egyik kritikus lépéseként kell kezelni. A derivatizált komponenseket végül az elválasztási technikának és detektálásnak megfelelően szerves oldószerben oldják és vizsgálják (pl. HPLC-ICPMS, GC-ICPMS, GC-MS), vagy kihatják a reakcióelegyből, majd csapdazzák (pl. Cold Trap-Quartz Furnace-Atomic Absorption Spectrometry, CT-QFAAS), vagy adszorbens rétegen megkötve analizálják (pl. SPME-GC-ICPMS) [Dietz et al. 2007].

Izotóphígítási technikánál (IDA) nagyrészt az előbb ismertetett mintaelőkészítési szabályok érvényesülnek, azonban létezik néhány alapvető különbség. A módosulat-specifikus izotóphígítást megelőző mintaelőkészítés során, az izotópjelzett butil-ón származékot (származékokat) tartalmazó adalékot a vizsgálandó komponensek kinyerése előtt kvantitatív módon a mintához adják. Ahhoz, hogy a megfelelő mennyiségű és koncentrációjú spike kerüljön a mintához, elővizsgálatok segítségével meg kell állapítani az ónmódosulatok hozzávetőleges koncentrációját a mintában [Ruiz Encinar J. et al. 2001a]. Fontos, hogy a mintákhoz adagolt izotópdúsított ónmódosulatok megfelelő módon kötődjenek a mátrixhoz. A megfelelő kötődés biztosítja a kiindulási komponensekkel történő teljes elegyedést és az azonos módon végbemenő extrakciót. Amennyiben ugyanis az adalékolt mintában beáll a természetes és az izotópdúsított ónmódosulatok között az izotópegyensúly, akkor nem szükséges a vizsgálandó komponensek kimerítő extrakciójára törekedni (mivel a végső analitikai információ nem a komponens abszolút mennyiségéből, hanem a kialakult izotóparányokból származik, lásd 2.1.4.2. fejezet), ezáltal nagymértékben lerövidíthető a mintaelőkészítés folyamata. Számos vizsgálat kereste arra a választ, hogy a különböző mintákban milyen körülmények mellett áll be izotópegyensúly. Rodríguez-

González és munkatársai tengervíz minták vizsgálata során azt tapasztalták, hogy 100 ml vízmintához a megfelelő mennyiségű adalékot hozzáadva az izotópegyensúly MBT és DBT esetén már 2 perc alatt beállt, míg TBT izotópegyensúlyának kialakulásához 15 percre volt szükség folyamatos rázatás mellett [Rodríguez-González et al. 2002]. Hasonló vizsgálatot végzett Monperrus et al. üledék és biológiai mintákon, hogy megállapítsa az adalékolás megfelelő módját, így az izotópegyensúly kialakulásához szükséges időt. A vizsgálat eredményeképpen kiderült, hogy nincs különbség az általa alkalmazott adalékolási módszerek között, mindhárom esetben egyezett a mért eredmény a hiteles anyagminta referenciaértékével [Monperrus et al. 2003]. Az eredeti és az adalékolt komponensek azonos módon viselkedtek mindhárom extrakció alatt, valamint sem az adalék-, sem a mintakomponensek nem bomlottak el a mikrohullámú extrakció során, mely azt bizonyítja, hogy a mikrohullámú extrakció hatékony, gyors technika a butil-ön komponensek kinyerésére.

A tradicionális értelemben vett módosulat-specifikus izotóphígítási technika azonban nem kompenzálja a vizsgálandó komponens szilárd-folyadék extrakció során végbemenő degradációját vagy egymásba történő átalakulását. Ennek érdekében optimalizálni kell a mintaelőkészítési folyamat minden lépését. Ruiz Encinar és munkatársai különböző extrakciós technikákat (mechanikus rázatás, ultrahanggal segített extrakció és mikrohullámú extrakció, az extrakciós oldószer minden esetben ecetsav/metanol 3:1 arányú keveréke volt) hasonlítottak össze üledék minták butil-ön tartalmának meghatározása céljából. A módosulatok bomlásának vagy egymásba való átalakulásának nyomon követése érdekében olyan adalékot alkalmaztak, melyben az MBT és TBT a ^{119}Sn , míg DBT a ^{118}Sn izotópja volt dúsítva. Ily módon megfigyelhették a TBT-ből DBT-be, DBT-ből MBT-be történő esetleges átalakulást az egyes extrakciós technikák során. Tapasztalataik szerint a mikrohullámú és az ultrahanggal segített extrakció bizonyult a leghatékonyabbnak, bomlás vagy átalakulás nélkül megfelelően rövid idő alatt következett be a komponensek kvantitatív extrakciója a vizsgált hiteles anyagmintákból [Ruiz Encinar et al. 2002].

2.3.4.4. Elválasztástechnika

A mintaelőkészítést követően, ónmódosulatok egymástól történő elválasztására napjainkban leginkább gázkromatográfiát használnak annak ellenére, hogy a komponensek többségének kicsi az illékonyága és nem hőstabil. A gázkromatográfia mellett második leggyakoribb elválasztástechnika a folyadékkromatográfia, melyet a kapilláris elektroforézis (CE) [Pobozy et al. 1995] és a szuperkritikus folyadékkromatográfia (SFC) követ [Vela et al. 1992]. A kromatográfiás elválasztás mellett megoldás lehet a komponensek szelektív oldószeres extrakcióján alapuló elválasztási technika is, melyet egyre ritkábban alkalmaznak a gyakorlatban kis szelektivitása, nagy szerves oldószer igénye és kis hatékonysága miatt [Tong et al. 1996].

A gázkromatográfiás elválasztástechnika (GC) számos előnnyel rendelkezik az ónspeciáció területén is. Ezek közé tartozik pl. a jó felbontóképesség és szelektivitás, a viszonylag rövid analízisidő és a számos detektorral való kompatibilitás. Hátrányaként említhető, hogy segítségével csak illékony, hőstabil vegyületek vizsgálhatók. A szerves ón komponensek illékony vegyületté származékképzés útján alakíthatók, melyről részletesebben az előző fejezetben esett szó (2.3.4.3.). Másik hátránya, hogy a mozgófázis — mely az elúció során a fázisok közötti dinamikus megoszlási folyamatokban játszik szerepet — nem változtatható széles határok között, melyre azonban a folyadékkromatográfia során lehetőség van.

Az ónspeciáció területén kb. 1980-ig főleg töltött kolonnákat használtak. A kapilláris kolonnák elterjedésével a töltött kolonnák alkalmazása háttérbe szorult, szerepük a későbbiekben a mintaelőkészítés során megmaradt, gyakran pl. a kifagyasztásos csapdázáshoz (Cold Trapping, CT) használták a — hidridképzéssel illékonytá tett — szerves-ón komponensek megkötésére. Ilyen esetben a töltetet egy U alakú csőben helyezték el, ahol az illékony szerves ón komponensek a folyékony nitrogén hatására fagyáspontjuk szerint szelektíven kifagynak. Ezt a technikát gyakran kötötték össze grafitkemencés atomabszorpciós spektrométerrel, így jött létre az on-line HG-CT-QFAAS. Igaz, ez a módszer csak a metil- és butil-ón származékok meghatározására alkalmas, de az egyik leggyorsabb alternatív technika az említett komponensek meghatározására, hiszen az on-line hidridképzéssel a mintaelőkészítés ideje lerövidül. Üledék vagy biológiai minták analízise során a szerves ón komponensek meghatározását azonban interferenciák zavarják [Morabito et al. 2002].

Az 1990-es évektől a kapilláris kolonnák használata — nagy hatékonyságának és kiváló felbontásának köszönhetően — ugrásszerűen megnőtt és manapság szinte kizárólag ezek a kolonnák szolgálnak a szerves-ón komponensek GC-s elválasztására. Szerves-ón származékok elválasztása apoláris (nem szelektív) állófázis alkalmazásakor is végbemegy, de a gyakorlatban a „kissé poláris” állófázisok használatosak (pl. dimetil-polisziloxán vagy difenil-dimetil-polisziloxán) [Moens et al. 1997].

A kapilláris kolonnák esetében az injektorba juttatott mennyiség mikroliterekben mérhető. Elődúsításként gyakran alkalmaznak bepárlást (izotóphígítás esetén nincs szükség a bepárlási faktor ismeretére), vagy SPME-t akár immerziós, akár gőztérből történő extrakcióval.

A komponensek számától függően a GC-s analízisidő percekre csökkenthető a kolonnatér hőmérsékletének növelésével, melyhez hőmérséklet gradiens is programozható.

A mérendő komponens az elúciót követően közvetlenül a detektorba jut. A GC és az alkalmazott detektor közötti térben az eluálódott komponensek a hőmérsékletkülönbség hatására kondenzálhatnak, így az egymást követő komponensek „beérhetik egymást”. Ezen okból kifolyólag biztosítani kell a GC-t és a detektort összekötő elem (transfer line vagy interface) hőmérsékletének

szabályozhatóságát (lásd 2.2.3. fejezet). A GC előnyös tulajdonsága, hogy számos érzékeny elemszelektív detektorral összekapcsolható, mely a komponensek érzékeny vizsgálatához vezet.

A nagyhatékonyságú folyadékkromatográfiás (HPLC) meghatározás legnagyobb előnye, hogy a mintaelőkészítési lépésből kihagyható a szerves ón komponensek származékképzése, ezáltal lecsökkenthetők az alkalmazott lépések, illetve a hibalehetőségek száma, úgymint a mérendő komponens elvesztése, vagy a minta külső forrásból történő elszennyezése. Emellett az analízisidő is lerövidül. Harrington és munkatársai [Harrington et al. 1998] által írt összefoglaló cikkben azonban arról olvashatunk, hogy a szerves ón komponensek HPLC meghatározása sokáig csak szintetikus oldatokkal működött, környezeti minták vizsgálatára az akkori HPLC detektorok érzékenysége nem volt elegendő. A HPLC-hez kapcsolható detektorok száma a GC-hez viszonyítva napjainkban is korlátozott csakúgy, mint a vizsgálható szerves ón komponensek köre. Nagyhatékonyságú folyadékkromatográfiával ugyanis a szerves-ón származékok közül nagyrészt a butil- és egyes fenil-származékok vizsgálhatók. Erre a célra alkalmaznak ioncserés, fordított fázisú, normál fázisú, ionpár kromatográfiát is, az összes említett esetben izokratikus elúciót használnak. Ioncserés kromatográfia során az állófázis szilikagél alapú kationcserés töltet, a leggyakrabban használt mozgófázis pedig metanol, víz, ammónium-acetát keveréke. A három butil-ón komponens közül TBT és DBT elválasztása kationcserés oszlopon azonos pH mellett történik, míg MBT elválasztásához a pH-t csökkenteni kell. Emiatt azonban minden újabb vizsgálat előtt szükség van az oszlop regenerálására, mely meghosszabbítja a mérés időtartamát. Másik lehetséges módja a három komponens közös elúciójának, ha a mozgófázishoz komplexképzőt (pl. tropolone) adunk. Normál fázisú kolonnák esetén a töltet cianopropil alapú, míg a mozgófázis nagymennyiségű hexán és a benne oldott polárisabb oldószerből áll (pl. etilacetát, tetrahydrofuran, stb). Utóbbi megakadályozza a szerves ón komponensek el nem reagált szilanolcsoportokra történő adszorpcióját (end capping). Az MBT elúciója toluolban oldott tropolonnal javítható, mely azonban a kolonna degradációját okozza [Abalos et al. 1997]. Fordított fázisú HPLC alkalmával oktadecil-szilán (C₁₈) állófázist, és poláris mozgófázist használnak (pl. metanol-víz-ecetsav keveréke). Chiron és munkatársai [Chiron et al. 2000] azt tapasztalták, ha 0,1 %-ban tropolont adnak a poláris mozgófázishoz, javul a DBT retenció ideje, míg a TBT és MBT retenció idejében jelentéktelen változást okoz. A módszer hátránya, hogy az említett komplexképző jelenlétében a TBT és TPhT nem válnak el egymástól a kromatográfia során. A problémára White és munkatársai találtak megoldást [White et al. 1998]. Megfigyeléseik során arra jutottak, hogy ha a mozgófázishoz 0,075 %-ban trietilamint (TEA) adnak, megnő a TBT retenciója, így a vizsgálandó komponensek felbontása megfelelővé válik.

Az ónkomponensek HPLC-vel történő elválasztása során többféle detektálási módszer áll rendelkezésre. Az alkalmazott detektorok lehetnek nem elemszelektívek vagy elemszelektívek.

Összekapcsolásuk során a kromatográfiás rendszer és a detektor működési paramétereinek összehangolására, az érzékenység optimalizálására is szükség van (lásd 2.2.3. fejezet).

2.3.4.5. Detektálás

A módosulatanalitika rohamos fejlődésének köszönhetően olyan mérési technikák új generációit fejlesztették ki, melyek képesek a keresett fém különböző módosulatainak érzékeny meghatározására. A módosulatspecifikus technikák alapvetően valamely nagy felbontóképességű elválasztástechnika (lásd előző fejezet) és elem-specifikus detektor on-line kapcsolását jelentik.

A hagyományos lángionizációs (FID) és elektronbefogásos (ECD) detektorok nem bizonyultak megfelelően érzékeny és szelektív detektoroknak környezeti minták ónspeciációs vizsgálatához. Érzékenységük elődúsítással növelhető (SPME), de környezeti minták vizsgálatára így sem alkalmasak [Millán et al. 2000]. Helyüket az érzékenyebb atomabszorpciós (AAS), ónszelektív lángfotometriás (FPD) és a tömegspektrometriás (MS) detektorok váltották fel. Tributil-ón speciációs analízisét elsőként GC-CT-QFAAS kapcsolt rendszerrel végezték. Üledékvizsgálatok során hasonlóan jó eredményeket nyújtott, mint a lángfotometriás (FPD) vagy tömegspektrometriás (MS) detektorokkal végzett mérés, de biológiai minták vizsgálatokor zavaró hatások merültek fel. Ezt a technikát napjainkban elvétve alkalmazzák az ónspeciációban interferencia problémák és az eredmények gyenge reprodukálhatósága miatt [Morabito et al. 2002]. A lángfotometriás és az atomemissziós (AES) detektorokat rutinszerűen használták a 90-es években ónspeciációs vizsgálatokhoz. Természetes minták vizsgálatokor azonban, rendszerint a szerves-ón vegyületekkel együtt eluálódó kéntartalmú vegyületek jelentenek problémát a FPD detektálás során. A módszer kimutatási határa vízminták esetén ng/l, míg üledék minták esetén ng/g tartományba esik [Aguerre et al. 2000]. Az előbb említett detektor egyik változata a PFPD (pulzáló lángfotometriás detektor) egy viszonylag egyszerű de annál hatékonyabb detektor a szerves ón komponensek rutin meghatározására. Aguerre és munkatársai [Aguerre et al. 2001] vizsgálták elsőként a detektor teljesítményét és arra jutottak, hogy az SPME-GC-PFPD kapcsolat kiválóan alkalmas az ónspeciestek szelektív és érzékeny meghatározására környezeti mintákból. Hátrányként elmondható, hogy linearitási tartománya szűk, és ha nagyobb mennyiségű szerves anyag jut a rendszerbe, az MBT meghatározása bizonytalanná válik a fellépő zavaró hatások miatt. Az elterjedt mérési technikának számító MIP-AES-ről (mikrohullám indukált plazma-atomemissziós spektrometriáról) elmondható, hogy kimutatási határa kb. egy nagyságrenddel kisebb az FPD és két nagyságrenddel kisebb az argon plazma ionforrással rendelkező ICP-AES detektorokénál. A mért koncentráció-jel aránya több nagyságrenden keresztül lineáris, valamint reprodukálható eredményeket biztosít természetes mintákból is. Nagy szervesanyag tartalmú mátrix esetén azonban

a rendszer érzékenysége drasztikusan lecsökken. Mindezek ellenére, napjainkban is elterjedt technikának számít az ónspeciáció területén [Carpinteiro Botana et al. 2002].

A plazmaforrású (pl. MIP, GD vagy ICP) detektorok közül kétségtelenül az ICPMS az, amely alkalmazása — kitűnő tulajdonságainak köszönhetően — a speciációs analitikában napjainkra megnőtt (lásd 2.2.1.1. fejezet). Akár GC, akár HPLC elválasztástechnikával kapcsoljuk össze, az ICPMS detektor a vizsgált módosulatok nagyon érzékeny és szelektív meghatározását teszi lehetővé környezeti, biológiai és ipari mintákból egyaránt. A GC-ICPMS technika abszolút kimutatási határa femtogrammban (fg) mérhető, mely elődúsítási technikát alkalmazva (kihajtásos csapdázás, SPME) tovább csökkenthető. Az eddigi egyik legjobb kimutatási határt ónspeciációs vizsgálatok során Vercauteren és munkatársai [Vercauteren et al. 2001] érték el PDMS-sel (polidimetilsziloxánnal) bevont keverőpálcás extrakciót követő (stir bar sorptive extraction) GC-ICPMS méréssel. Az így kapott kimutatási határ 10 fg/l volt, mely két nagyságrenddel kisebb, mint a gőzfázisú HS-SPME-GC-ICPMS kimutatási határa. További előnyös tulajdonsága, hogy pontos, precíz izotóparány mérésre is képes, mely az izotóphígítási technika alkalmazását is lehetővé teszi [Rodríguez-González et al. 2002]. A GC-ICPMS jel reprodukálhatósága belső standard (butil-ón meghatározása során rendszerint tripropil-ón) vagy pl. xenon gáz segítségével javítható [Aguerre et al. 2001]. A HPLC-ICPMS-sel kapott mérési eredmények reprodukálhatósága valamivel rosszabb az előbbihez viszonyítva. A GC és ICPMS rendszer közötti kapcsolatot az ún. interfész biztosítja (2.2.3. fejezet), melyben a komponensek esetleges kondenzációja csúcsalak-torzulást, így mérési pontatlanságot okozhat [Ruiz Encinar et al. 2000]. A GC-ICPMS technika nagy érzékenysége és szelektivitása lehetővé teszi kis koncentrációjú öntartalmú komponensek detektálását/észlelését természetes mintákban, mellyel új, addig azonosítatlan komponensek is tanulmányozhatók. Az ICPMS detektor legnagyobb előnye egyben hátránya is, hogy csak a vizsgálandó komponens elemtartalmáról képes információt szolgáltatni, az elemhez kötődő molekuláról nem ad tájékoztatást. Így, az ismeretlen komponensek azonosítását — ha beszerezhető — standard segítségével vagy valamilyen molekulaszелеktív detektálással végzik. Az ehhez szükséges lágy ionizációt alkalmazó elektronütközéses (EI) GC-MS technika az ICPMS-t kiegészítve megoldja a problémát. A GC-MS mérési technika sok pozitív tulajdonságának köszönhetően (gyors, precíz, pontos, tömegtorzítástól mentes) alternatívája lehet az ICPMS detektálásnak, de nem váltja ki azt. A két technika egymást kiegészítve pontos, mennyiségi és minőségi eredménnyel szolgál az ónspeciáció területén [Giuseppe Centineo 2004].

2.3.4.6. Az ónspeciációs mérések minőségbiztosítása

Az összelemanalitikai mérések minőségbiztosításához viszonyítva a speciációs mérések minőségbiztosítása bonyolultabb feladat. Ez annak köszönhető, hogy a speciációs analízis során a

komponens mennyiségi és minőségi meghatározásához több összetett lépésen keresztül lehet eljutni. Minden egyes műveleti lépés hibával terhelt, mely hiba hozzájárul a mért eredmény bizonytalansághoz. Az egyes munkafolyamatok során fontos ismerni a komponensek stabilitását, egymásba történő átalakulását, valamint meg kell határozni az egyes komponensek különböző mintamátrixokhoz tartozó extrakciós/derivatizációs hatásfokát annak érdekében, hogy pontos mérési eredményhez jussunk. Ugyanezek a minőségi eredményt elősegítő szabályok érvényesek a elválasztás és a detektálás folyamataira is. A mérési módszerek összetettsége, a mintamátrixok és komponensek különbözősége miatt szükség van az alkalmazott módszerek teljesítményjellemzőinek (kimutatási határ, meghatározási határ, szelektivitás, pontosság, precizitás, stb.) meghatározására, egyszerűen a módszer validálására. Ez időigényes feladat, de mindenképpen szükséges, ha pontos és megbízható eredményeket várunk az alkalmazott módszertől.

A mérési módszer validálására számos technika létezik. Ezek között szerepel a referencia anyagok használata (CRM, LRM), a jártassági vizsgálatokban (körelemzésben) való részvétel, a laboratóriumok közötti összemérés, az adott minta független módszerrel történő vizsgálata, anyagmérleg készítése illetve az utóbbi időben egyre szélesebb körben alkalmazott elsőbbségi módszer, az izotóphígítás.

A vizsgálandó önkomponensek mennyiségi meghatározására többféle kiértékelési stratégia ismeretes. Ezek közé tartozik például a „külső” kalibráció, mátrixillesztett kalibráció, standard addíció és az izotóphígítás.

A klasszikus „külső” kalibrációs stratégia illékony vegyületek összetett mátrixban történő meghatározására nem tekinthető kellően biztonságos technikának. Ennek oka többek között a derivatizált standardok nehéz beszerezhetősége, a standardok instabilitása és az, hogy a technika nem kompenzálja a mintaelőkészítés során a komponensekben végbemenő átalakulásokat, veszteségeket.

A standard addíció és a mátrixillesztett addíció annyiban tér el egymástól, hogy míg az előbbinél a vizsgált mintához ismert mennyiségű és koncentrációjú standardo(ka)t adunk hozzá növekvő mennyiségben (a kapott görbe függőleges-tengelymetszete szolgáltatja a koncentrációt), addig az utóbbi esetben a vizsgált mintával azonos mátrixú lehetőleg „vak” mintával végezzük el az említett addíciót, majd az így kapott kalibrációs görbe egyenletét (meredekségét) használjuk fel a többi azonos mátrixú mintában lévő komponens koncentrációjának kiszámításához. A standard addíciós kalibráció azonban meglehetősen idő- és munkaigényes feladat, míg a mátrixillesztett kalibrációhoz nehezen található „vak” minta az adott mintamátrixból.

A speciációs analízis során jelentkező hatások megfigyelése és kiküszöbölése érdekében sokszor használnak belső standardot a mintaelőkészítés és a mérés során. A belső standarddal szemben támasztott követelmény, hogy az analízis során mutatott viselkedése hasonlítson a

mérendő komponenséhez, illetve ne legyen a mintában. A belső standard háromféleképpen adható a rendszerhez: (1) a kinyerési lépés (extrakció) előtt, ezáltal kompenzálható a mérendő elvesztése a mérési folyamat alatt, (2) a kinyerést követően az extraktumhoz adagolva, mely a derivatizáció és az azt követő folyamatok (további extrakciók, bepárlás, tisztítás) illetve a műszer instabilitásából származó hatásokat küszöböli ki, míg ha (3) az injektálás előtt adjuk a mintához, a elválasztás és a detektálás során végbemenő nem várt változások, illetve az injektálási pontatlanság küszöbölhetők ki. A leggyakrabban használt belső standardok a tripropil-ón és a tetratbutil-ón vegyületek [Abalos et al. 1997].

4.táblázat Kereskedelmi forgalomban kapható butil-ón vegyületekre hitelesített referenciaanyagok

Gyártó ^(a)	Megnevezés	Mátrix	Hiteles koncentráció (mg Sn kg ⁻¹ sz.a. ^(b))		
			TBT	DBT	MBT
NRCC	HIPA-1	tengeri üledék	0,078±0,009	-	-
NRCC	SOPH-1	tengeri üledék	0,125±0,007	0,174±0,009	-
NRCC	PACS-2	tengeri kikötői üledék	0,890±0,105	0,1047±0,067	-
NIES	NIES-12	tengeri üledék	0,78±0,0123	-	-
IRMM	BCR-462	parti üledék	0,022±0,006	0,035±0,006	-
IRMM	BCR-646	édesvízi üledék	0,195±0,018	0,394±0,036	0,410±0,069
IRMM	ERM-CE477	kagyló	0,901±0,082	0,785±0,062	1,013±0,192
NMIJ	CRM7301-a	tengeri üledék	0,044±0,004	0,056±0,006	0,056±0,006
NMIJ	CRM7306-a	tengeri üledék	0,044±0,003	0,051±0,002	0,067±0,003

^(a) NRCC-*International Research Council Canada*;

NIES-*National Institute of Environmental, Japan*;

IRMM-*Institute for Reference Material and Measurement, European Community*;

NMIJ-*National Metrology Institute of Japan*;

^(b) 95% konfidencia intervallum

A mérési módszerek alkalmasságát többek között hitelesített referenciaanyagok (CRM) vizsgálatával lehet ellenőrizni. A CRM-ek az adott komponensekre, elemekre bizonylatolt koncentrációértékkel rendelkeznek (feltüntetve az értékekhez tartozó bizonytalanságot). A módszer által szolgáltatott koncentráció és a bizonylatolt koncentráció segítségével kiszámítható a módszer teljesítőképessége. A CRM használatának hátrányai között szerepel, hogy csak néhány mintamátrixot fednek le, kevés fémorganikus vegyületre hitelesített CRM létezik [Quevauviller et al. 2000]. A kereskedelmi forgalomban megtalálható hitelesített butil-ón koncentrációval rendelkező anyagmintákat az **4. táblázat** foglalja össze (2008-as adatok alapján). Tudomásom szerint butil-ón komponensekre hitelesített víz-CRM nem kapható.

Az izotóphígítás (ID), ahogy már erről szó volt korábban (2.1.4.2. fejezet), kiváló kalibrációs és egyben elsőbbségi (abszolút) módszer, mely segít a szisztematikus hibák kivédésében

a pontos, megbízható eredmények elérésében. Emellett, segítségével nyomon követhető és korrigálható a módosulatok bomlása és egymásba történő átalakulása. Sajnos a kereskedelemben csak néhány olyan elemspeciest forgalmaznak, melyben az elem izotópeloszlása eltér a természetestől, így azokat sokszor a laboratóriumnak kell szintetizálni. A módszert nagy körültekintéssel kell alkalmazni, ügyelve az esetleges hibák kiküszöbölésére, mely félrevezethető eredményekkel járhat. Fontos az adalékként (spike) használt, izotópeloszlásában módosított butil-ón komponensek koncentrációjának pontos ismerete, melyet az ún. *fordított izotóphígítás (reverse isotope dilution)* segítségével lehet megállapítani. A művelet során az izotópdúsított butil-ón komponenseket tartalmazó oldat szerepel mintaként, a természetes izotópeloszlással rendelkező butil-ón vegyületek (standardok) oldata pedig adalékként. A műveletet megelőzően meg kell vizsgálni a standard oldatok tisztaságát (víztartalom, egyéb szerves-ón szennyezők, más szerves anyagok, stb.), hogy a spike-ban lévő komponensek koncentrációját minél pontosabban mérhessük meg [Inagaki et al. 2003]. Ha ismerjük a minta és a spike pontos tömegét, bennük lévő izotópok eloszlását és az izotópjelzett butil-ón komponensek pontos koncentrációját, akkor egyedül a keverékben (adalékolt mintában) létrejött új izotóparányt kell pontosan és precízen megállapítani ahhoz, hogy megkapjuk a mintában található butil-ón komponensek pontos koncentrációját (**1. képlet**). Az így kialakult új izotóparány GC-ICPMS-sel történő mérése során, a rendszer sajátosságai miatt, tömegtorzítási korrekciót kell végezni (pl. belső-, külső- vagy folyamatos/on-line korrekció), melyről a 2.2.2.1. fejezetben olvashattunk részletesen.

Munkám során ezt a módszert (ID) alkalmaztam kalibrációs és validálási technikaként egyaránt butil-ón komponensek környezeti és biológiai mintákból történő meghatározására (lásd 5.2. fejezet).

2.4. A stroncium

2.4.1. A stroncium kémiai és fizikai tulajdonságai

A stroncium (vegyjele: Sr) a periódusos rendszer II/A csoport elemei, az alkáliföldfémek közé tartozik. A csoport tagjai átmenetet képeznek az alkálifémek (I/A) és a földfémek (III/A) között. Külső elektronhéjuk nemesgázhéjra épül (ns^2), a vegyületképzésben két s-elektronnal vesznek részt. A Sr oxidációfoka ezért mindig +2. Sói közül a fluoridok, foszfátok, karbonátok, kromátok és oxalátok vízen oldhatatlan vegyületek, szulfátjai rosszul, míg kloridjai valamivel jobban oldódnak vízben. Jó az elektronvezető képessége. Fehér, fémfényű elem, a lángot bíborvörösre festi. A stroncium már hideg vízből is hidrogént fejleszt, még a vegyületekben kötött oxigént is el tudja vonni, mert oxidjai képződéshője nagy. A stronciumot az iparban stroncium-

kloridból állítják elő elektrolízissel. A természetben előforduló ásványai a stroncanit (SrCO_3) és a cölesztin (SrSO_4). Rendszáma 38, relatív atomtömege 87,62 g. Izotópjai (feltüntetve a relatív gyakoriságot) a következők: ^{84}Sr (0,56%), ^{86}Sr (9,86%), ^{87}Sr (7,00%), ^{88}Sr (82,58%) [Rosman et al. 1998]. Az említett izotópokon kívül — az ember által végzett nukleáris tevékenységek eredményeképpen — kis mennyiségű ^{90}Sr is található a környezetben, melynek felezési ideje kb. 30 év. A négy stabil izotóp közül a ^{87}Sr az, aminek mennyisége, így relatív gyakorisága állandóan változik. A 87-es tömegszámú stroncium izotóp a hosszú felezési idejű rubídium izotóp (^{87}Rb) radioaktív β^- bomlása által folyamatosan keletkezik a természetben (felezési idő $T_{1/2}=48,8\cdot 10^9\text{a}$, bomlási állandó $\lambda=1,42\cdot 10^{-11}\text{a}^{-1}$), miközben többi izotópja állandó marad [Holden 1990]. A rubídium két természetes izotópja közül a ^{85}Rb nem bomlik, így nagy jelentőséggel bír a $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparány (R_{87}) műszeres analitikai meghatározása során. A tudósok az említett stroncium izotóparány változását használják fel elsősorban földtani, archeológiai, de egyre gyakrabban pl. élelmiszer azonosítási kutatásaik során.

2.4.2. Stroncium a környezetben

A stroncium mindenütt jelen van a környezetben, a 15-dik leggyakoribb elem a Földön. Megtalálható a Föld felületi rétegeiben (pl. a porban) és a kőzetek, ásványok alkotójaként. Zárt rendszerekben (pl. kőzetekben, ásványokban) a ^{87}Sr mennyisége állandóan nő a ^{87}Rb bomlásának köszönhetően. Ha két kőzet keletkezésekor azonos Rb/Sr mennyiségi aránnyal rendelkezett, akkor a korábban keletkezett (tehát idősebb) kőzet $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparánya nagyobb érték lesz, mint a később keletkezett (fiatalabb) kőzeté. Ennek köszönhetően a földtani elemek, így a $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparány is, indikátorai lehetnek nem csak a kornak, de választ adhatnak a geokémiai eredetre is.

A stroncium természetben való körforgása során hosszú idő alatt nagy utat jár be. A kőzetekből a folyamatos erózió által a talajba kerül, majd a növényi és az állati metabolizmuson keresztül a folyókba, onnan a legnagyobb „tározóba”, az óceánokba jut. Az óceánokból, ahol a Sr tartózkodási ideje meghaladja a néhány millió évet és keveredési ideje a néhány ezer évet, az atmoszférába kerül, és csapadék formájában eléri a kontinenseket vagy tengeri ásványok alkotójaként, azok lerakódása által, hagyja el az óceánokat [Capo et al. 1998].

A szárazföldi kőzetek és ásványok Sr tartalma az alapkőzet eróziójából és az arra rakódott üledékben lévő Sr tartalomból tevődik össze. A gránit (szilikát) alapkőzettel rendelkező talajban általában nagy stroncium ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) izotóparány mérhető (0,710-0,750), ami nagy kezdeti Rb/Sr arányra és idős korra utal, míg mészkő vagy dolomit (karszt) alapkőzet esetén a talaj $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparánya kisebb érték (0,706-0,709). A bazalt változó $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparánnyal rendelkezik attól függően, hogy milyen korú kontinentális üledékkel kerül kölcsönhatásba és mennyi ideig. A talajban és kőzetekben a Sr koncentrációja (kb. 240 ppm) általában kb. négyszerese a Rb

koncentrációnak, kivétel pl. a homokkő, mely akár háromszor több rubídiumot is tartalmazhat. A folyók Sr tartalma kb 6-800 $\mu\text{g/l}$ közötti, átlagosan 60 $\mu\text{g/l}$, míg Rb tartalmuk csak 1-2 $\mu\text{g/l}$ körüli érték. A felszíni víz és a talajvíz Sr izotópösszetétele függ az alapkőzetből és az atmoszférából származó forrásoktól, de általánosságban elmondható, hogy a folyók $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparánya viszonylag nagy, mely növeli az óceánokban mérhető Sr izotóparány értékét is. Mivel a Sr tartózkodási ideje az óceánokban több millió év, emiatt azok izotópösszetétele meglehetősen homogén. A Sr izotópfractionálódása a természetben elhanyagolható mértékű, ezért a tengeri élőlények kemény alkotóelemeiben mért Sr izotóparány a tengerek jellemző izotóparányára utal abban a korban, amikor az állat még élt. Ily módon az ősi tenger $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ arányát az ősi kőületek rejtik magukban. Ehhez hasonló vizsgálatok szerint az óceánok $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ aránya az elmúlt 600 millió év alatt fluktuációt mutat, mely óriási tektonikus jelenségeknek, úgymint a Himalája kiemelkedésének, tulajdonítható. A rövidtávú fluktuáció klímaváltozásra, pl. jégkorszakra utal [Capo et al. 1998].

A helyi por Sr izotópösszetétele általában a környező talaj, üledék és alapkőzet összetételét mutatja. Ezt azonban a szelekkel a Szaharából érkező nagy $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ aránnyal rendelkező homok (0,715-0,747) és a kőszén vagy faégetés is megváltoztathatja. Hasonlóan, a csapadéknak az óceánok vizénél nagyságrendekkel kisebb $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ aránya megváltozhat a tengerek mellett kialakuló csapadékok esetén, vagy ha a csapadékba apró csillámpala részecskék kerülnek (a csillámpala a kristályos palák közé tartozó metamorf kőzet, amelyben a csillámok mennyisége meghaladja az 50 %-ot, illetve sok kvarcot tartalmaz és $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ aránya a többi kőzethez viszonyítva magas).

A növényzet számára a talaj komplex kationcserélő rendszerén és a talaj kapillárisaiban felgyülemelő oldaton keresztül érhető el a stroncium. Ennek következtében a növényzetben mérhető Sr izotóp összetétel a helyi környezet (főleg a talaj, így az azt felépítő alapkőzet és a ráakódott üledék) Sr izotóp összetételére utal. A növényekben mérhető Sr koncentráció $\mu\text{g/g}$ és mg/g közötti érték. Az állatok és az ember esetén a Sr a kemény részekben (fogakban, csontokban) foszfátként, míg kagylóhéjban karbonátként van jelen. A vízi és szárazföldi állatok Sr izotópösszetétele a környezetükre és étrendjükre, táplálkozási szokásukra utal. A stroncium táplálkozásban betöltött szerepének kis jelentőséget tulajdonítanak, azonban kémiai hasonlóságnak köszönhetően a kalciumot képes helyettesíteni az élőlényekben [Graustein et al. 1983].

2.4.3. Stroncium $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparány alkalmazási területei

A stroncium viszonylag nagy tömegű elem, mely geológiai és biológiai folyamatok során elenyésző izotópfractionálódáson megy keresztül a kis tömegű (pl. H, O, C) elemekhez képest. A tömegspektrometriás mérés során esetlegesen fellépő tömegfüggő izotópfractionálódás korrigálható

hiteles izotóp-anyagminta segítségével. Emiatt, a mért $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparány értéke egyedül a mintában lévő ^{87}Sr mennyiségének változására utal. Ily módon a minta Sr izotópösszetétele segít a Föld felszínén végbemenő folyamatok felderítésében, kutatásában. Szokás a stronciumot az ökoszisztéma nyomjelzőjének is nevezni [Capo et al. 1998]. Az Rb-Sr rendszer legelterjedtebb kutatási területei közé tartozik többek között a földfelszín folyamatainak vizsgálata (például a talajkeletkezés folyamata); egyes kationok (pl. kalcium) eredetének és biokémiai ciklusának vizsgálata akár növényi, akár állati szervezetekben; jelenleg és a múltban élt élőlények migrációs, és étkezési szokásainak vizsgálata; valamint élelmiszerek, borok, régészeti leletek, stb. származási-ill. lelőhelyének (eredetének) meghatározása.

A Sr izotóparány akár történelem előtti kérdésekre is megadhatja a választ. Latkoczy és munkatársai Alsó-Ausztriából származó olyan őskori emberi leleteket vizsgáltak, melyek csontjain és koponyáin erőszaktól származó sérülések nyomait fedezték fel. A vizsgálat célja volt megállapítani, hogy az akkor élt emberek bennszülöttek voltak-e és hogy más törzsek igázták-e le őket. A gyakorlatban általánosan alkalmazott morfológiai vizsgálatok — a sérülések miatt — nem adtak egyértelmű választ az egyedek eredetére és sérüléseik mikéntjére. A csontok $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparányának vizsgálata során azonban kiderült, hogy az ásatás helyén talált egyedek azonos Sr izotóparányt mutattak (mely azonos életvitelre és élőhelyre utal, tehát ugyanahhoz a populációhoz tartozhattak), és mivel női egyedek nem voltak az áldozatok között valószínűsíthető az idegen törzsi erőszak [Latkoczy et al. 1998].

A Sr izotóparány segítségével állatok és emberek migrációs tevékenységét is nyomon lehet követni [Prohaska et al. 2002]. Az egyik ilyen érdekes alkalmazás a halak migrációs tevékenységének vizsgálata, mely információk a halászatban is nagy jelentősége van. A tengerben tálható Sr képes beépülni a halak belső fülében növekvő aragonit (kalcium-karbonát) kristály szerkezetű csontszerű szervbe, a fülkövecskébe (otolith). A beépülést a halat ért számos környezeti hatás befolyásolja, így a vizsgált otolith Sr izotópmintázata elárulja a hal „élettörténetét” [Markwitz et al. 2000].

A Sr izotóparány vizsgálatnak, a tradicionálisan geológiai, földtani és régészeti alkalmazása mellett, megnőtt a szerepe az élelmiszerek földrajzi eredetének meghatározásában is (2.1.4.1. fejezet). Az Európai Unió az élelmiszerek előállításának, jelölésének és kereskedelmi útjának („from farm to fork” — a szántóföldtől az asztalig) nyomonkövethetősége érdekében hatályba helyezte a 178/2002 számú élelmiszer-törvényt [EK-Rendelet_1 2002] és kódrendszert vezetett be a különböző földrajzi eredetű termékek jelölésére [EK-Rendelet_2 2003]. Az élelmiszerek, mezőgazdasági termékek minőségi azonosítására eddig használt módszerek, pl. az érzékszervi minősítés, DNS vizsgálat, könnyű izotópok arányának vizsgálata (IRMS), NMR vizsgálatok vagy egyes terméket jellemző komponensek (pl. polifenol) mérése önmagukban nem minden esetben

nyújtanak kielégítő információt a termék eredetét illetően. A növekvő fogyasztói aggodalom validált analitikai technikák kidolgozását követeli meg, melyek segítségével az esetleges termékhamisítások leleplezhetők. Az ezredforduló (2000) idejére tehetők az első komolyabb tudományos publikációk megjelenése, melyekben a Sr izotóparány segítségével különböztettek meg egyes élelmiszeripari termékeket (pl. bor, sajt) földrajzi eredetük szerint. Barbaste és munkatársai eltérő földrajzi eredetű minőségi bormintát különböztetett meg egymástól elméletét arra alapozva, hogy a borban mért $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparány annak a talajnak az izotóppozícióját tükrözi, melyen a szőlőnövény növekedett. A vizsgált borok közül a chilei, kaliforniai és a madeirai borok kis $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparányát a bazalton termő szőlőnövénynek, míg a portugál bor nagy Sr izotóparány értéke a gránit eredetű talajnak köszönhető. A francia borok üledék alapú kevert talajon növekedett szőlőtőkéről származtak, a hozzátartozó Sr izotóparány érték az előző $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparány értékek között helyezkedett el [Barbaste et al. 2002]. Hasonló, Sr izotópmérésen alapuló eredetvizsgálatot végzett Fortunato különböző földrajzi eredetű sajtmintákon [Fortunato et al. 2004]. A Sr a tejben és tejtermékekben a kalciumot helyettesítő elemként van jelen, és ha a tejet adó tehén táplálása szabályozott körülmények között zajlik (ipari eredetű tápanyagot kizárják), akkor a sajt az adott terület földrajzi jegyeit hordozza a Sr izotóparány által. Így a vizsgált sajtminták közül a finn, az ausztrál és a bretagne-i sajtokat meg tudták különböztetni Sr izotópeloszlásuk alapján, míg a melasz alapkőzettel rendelkező földrajzi területről származó svájci sajtok megkülönböztetése a Sr izotóparány értékek nagy szórása miatt nem volt lehetséges. Az okot a helyi földrajzi inhomogenitásra vezetik vissza a kutatók.

Látható, hogy a Sr izotóparány technika önmagában gyakran nem ad elegendő információt az egyes élelmiszerek földrajzi eredetének megkülönböztetésére, ezért szükség van kiegészítő technikák bevonására. García-Ruiz és munkatársai, a közelmúltban végzett kutatásuk során 67 almabor mintát különböztettek meg Sr izotóparányuk és multi-elem tartalmuk segítségével [García-Ruiz et al. 2007a]. Az adatkiértékeléshez többféle statisztikai módszert vettek igénybe. Eredményeik alapján a svájci, angol és észak-spanyolországi almabor minták Sr izotóparányuk alapján elkülönülnek, de az észak-spanyolországi (asztúriai és baszk) almabor minták $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparánya széles határok között mozgott (0,70860-0,71401), mely arra utal, hogy az alapanyagok több eltérő forrásból származhattak. Az utóbbi két minta megkülönböztetését egy statisztikai módszer, a lineáris diszkriminancia elemzés tette lehetővé, kombinálva a Sr izotóparányokat és az említett mintákban mért elemtartalmat.

Egy adott régióra jellemző minőségi mezőgazdasági termék megkülönböztetése is nagy jelentőséggel bír a piaci értékesítés során. Swoboda és munkatársai azt vizsgálták, hogy el tudják-e különíteni az Ausztriában 1980-as évek óta minőségi terménynek számító „Marchfeld spárgát” a határmenti országokból (Szlovákia és Magyarország) származó spárga mintáktól [Swoboda et al.

2008]. Az osztrák marchfeldi spárgaminták Sr izotóparányuk alapján 100%-ban elkülönültek a magyarországi, és 80 %-ban a szlovákiai spárgamintáktól. Ahhoz, hogy a stroncium mérése által nyomon követhessük az ökoszisztéma folyamatait, meg kell állapítani az általunk vizsgált rendszerre ható összes „forrás” jellemző Sr izotóparányát és a forrásokon végbemenő izotópváltozásokat. Ennek érdekében az említett kutatók talajmintát is gyűjtöttek a marchfeldi régióból, és megvizsgálták a teljes talajra vonatkozó és a talajból kioldható stroncium izotóparányát. Eredményeik szerint a talaj kilúgozásával nyert oldatban mért $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparány megegyezik a spárganövényben mért izotóparánnyal, míg a talaj feltárása után mért izotóparány különbözött a spárgamintákétól. A jelenség azzal magyarázható, hogy a spárganövény a talajból csak az oldatban lévő elemek felvételére képes.

2.4.4. A $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparány analitikai meghatározása

2.4.4.1. Mintaelőkészítés

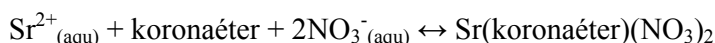
A stroncium földfelszínen mutatott viszonylag gyakori előfordulása miatt a mintaelőkészítést a lehetőségekhez képest „tisztá” laboratóriumban érdemes végezni, ügyelve az esetleges keresztszennyeződésre. A felhasznált anyagoknak és eszközöknek is stronciumtól mentesnek kell lennie.

Az egyes mintákban lévő stroncium izotópok ICPMS vizsgálatára a minták **feltárása** után kerülhet sor. A vizsgált minták sokféleségének köszönhetően többféle feltárási módszerrel találkozhatunk az irodalomban. Leggyakrabban használt technika a roncsolás. Legfőképpen geológiai, régészeti és biológiai minták során használatos. Szilárd minták (pl. csont, termés) roncsolása (mineralizálása) előtt a minta felületét megtisztítják a szennyeződésektől, zsírtalanítják, tiszta vízben mossák, majd szárítják. Ezután a minta típusának megfelelő roncsolási technikával tárják fel a mintát (pl. hamvasztás, mikrohullámú vagy főzőlapos roncsolás) [Balcaen et al. 2005], majd — az alkalmazott mérési technika függvényében — beállítják a roncsolmány kémhatását és a benne lévő Sr koncentrációt. Más típusú minták (pl. bor minta) esetén fontos szempont a nagymennyiségű szerves mátrix eltávolítása, mely a minta bepárlásával, majd tömény savban történő visszaoldásával és az azt követő újabb bepárlással végezhető el [Almeida et al. 2001]. Vannak esetek azonban, mikor a mintát egyszerűen csak tiszta vízben (vagy néhány % savat tartalmazó oldatban) hígítják a szerves mátrixalkotók mérőrendszer által elfogadható szintre történő csökkentése érdekében [Ehrlich et al. 2001].

Ha a vizsgálandó minta feltárását ICPMS mérés követi, szükség van a mintaoldatban lévő rubídium eltávolítására. Ennek oka, hogy a $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparány mérése során a ^{87}Rb izotóp izobár

interferenciaként jelentkezik a ^{87}Sr izotóp mérése során, melynek feloldása ICPMS technikával nem lehetséges. A két izotóp tömege ugyanis nagyon közel áll egymáshoz: ^{87}Rb izotóp atomtömege 86,909186 g, míg a ^{87}Sr izotóp atomtömege 86,908882 g. Megkülönböztetésükhöz közel $R \sim 300000$ felbontás ($m/\Delta m$) szükséges. A Sr izotóp meghatározása során más, a vizsgálandó mátrixokban gyakran jelen lévő elemek pl. Ca és K (alkálifémek és alkáliföldfémek) is befolyásolhatják a mérés pontosságát. A zavaró mátrixalkotókat kémiai úton választják el a mérendőtől. A **mátrixelválasztáshoz** leggyakrabban ionkromatográfiát, extrakciós kromatográfiát (stroncium specifikus gyantát) vagy a két technika kombinációját alkalmazzák [Waight et al. 2002]. Az ionkromatográfiás (HPIC, Nagyhatékonyságú Ionkromatográfia) vizsgálatokhoz állófázisként kationcserélő oszlopot, mozgófázisként híg salétromsavat alkalmazva megvalósítható a stroncium szelektív elválasztása a zavaró rubídiumtól [Látkoczy et al. 2001]. Az említett elválasztás során azonban a mátrixban jelenlévő elemek közül a Ca és P együtt eluálódik a stronciummal, melyek a plazmában zavaró molekulaionokat hozhatnak létre (pl. $^{44}\text{Ca}^{40}\text{Ar}$ zavarás a ^{84}Sr izotópon és $^{48}\text{Ca}^{40}\text{Ar}$ zavarás a ^{88}Sr izotópon) és/vagy a jel instabilitásához vezethetnek. García-Ruiz és munkatársai azonban azt tapasztalták, ha kelátképző reagenst adnak a mozgófázishoz, szelektívebbé válik a Sr elválasztás és a zavaró mátrixalkotók (köztük a szervesek is) a holtterfoggal eluálódnak [García-Ruiz et al. 2007b].

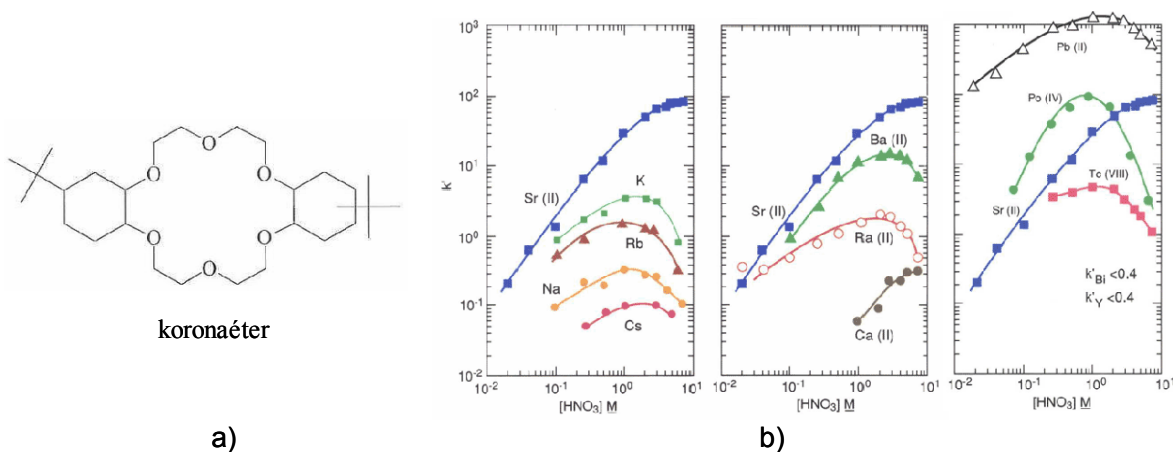
A stroncium specifikus gyantát széles körben használják Sr és Rb rutin elválasztása során az extrakciós kromatográfiában [Horwitz et al. 1992]. Az állófázis egy inert kromatográfiás hordozóra felvitt kelátképző folyadékból áll. Leggyakrabban az Eichrom (Triskem) cég által gyártott Sr specifikus gyantát használják, melynek állófázisa oktanolban oldott koronaéter [4,4'(5')-di-t-butilciklohexano-korona-6 éter]. A stroncium megoszlása az állófázis és a mozgófázis (salétromsav oldat) között a következő extrakciós egyensúly szerint történik:



Az egyensúly, a mozgófázis salétromsav koncentrációjának függvényében, eltolható az Sr retenció irányában. Az **7.ábrán** az említett Sr specifikus gyanta állófázisát alkotó koronaéter szerkezetét láthatjuk (a), valamint a gyanta Sr-ra és más gyakori mátrixelemre vonatkozó kapacitásfaktorát (k') a salétromsav koncentráció függvényében (b).

A **7. ábrán** látható, hogy növekvő salétromsav koncentráció esetén a Sr specifikus gyanta egyre több stronciumot képes megkötni. Az alkálifémek és alkáliföldfémek kisebb kötődési affinitást mutatnak a gyantán (pl. Rb), és a Ca is közel két nagyságrenddel alatta marad a Sr kötődési affinitásának. A bárium a stronciumot megközelítő retenciót mutat a gyantán, kötődési maximuma 3 M salétromsav tartalomnál észlelhető, de nagyobb salétromsav mennyiség esetén retenciója gyengül. A mozgófázis salétromsav koncentrációjának helyes megválasztásával elkerülhető az esetleges Ba zavarás. Az is látható, hogy az ólom a stronciumnál is jobban kötődik a

gyantához, mely a gyanta aktív Sr kötő felületének csökkenéséhez vezet. Nagy ólomtartalmú mátrix esetén ezzel a jelenséggel számolni kell. A gyanta felületén megkötődött ólom kénsav segítségével távolítható el [Horwitz et al. 1991].



7. ábra A Sr specifikus gyanta állófázisának szerkezete (a) valamint, a Sr és több fontosabb mátrixalkotó (alkálifémek, alkáliföldfémek és az ólom) kapacitásfaktora a Sr specifikus gyantán a mozgófázis salétromsav koncentrációjának függvényében (b)

Forrás: [Horwitz et al. 1992]

Az extrakciós kromatográfiához a kolonna házilag elkészíthető. A Sr specifikus gyantát (apró gyöngyöket) ioncserélt vízben hidratálják, majd néhány mm átmérőjű inert (pl. teflon) kolonnákba vagy üveg pasteur pipettába töltik, végeit üvegyapottal, vagy más folyadékáteresztő anyaggal lezárják. Vízzel átmosás, majd a gyanta felületét salétromsav oldattal aktiválják. Ezután a megfelelő salétromsav koncentrációval rendelkező mintaoldatot injektálják a kolonnára, amit mosási lépés követ. Mosófolyadékként is salétromsavas oldatot használnak, mely segítségével a mátrixból származó zavaró ionok eluálódnak a kolonnáról, míg a Sr kötve marad. A stroncium kolonnáról történő zavarásmentes elúcióját tiszta ioncserélt vízzel valósítják meg, és az így kapott oldat savtartalmát beállítják a méréshez szükséges értékre (kb. 1-2 %). A gyanta maximum kapacitása kb. 10 mg/ml Sr, de a gyanták 10-20 %-os kihasználtságot javasolnak. Leggyakrabban a 100-150 μm részecskeátmérőjű töltetet használják.

A módszer előnye, hogy lehetővé teszi a zavaró komponensek hatékony elválasztását, és a mérendő nagyfokú (kb 20-szoros) elődúsítása is végbemegy (fontos tulajdonság, ha környezeti minták kis Sr koncentrációjára gondolunk). Hátránya azonban, hogy a kolonna elkészítése munkaigényes és a fellépő memóriahatás miatt a kolonnát egyszer használják.

2.4.4.2. A $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparány mérésére alkalmas detektorok

Az előző részben említett kémiai elválasztást az teszi szükségessé, hogy a detektáláshoz alkalmazott ICPMS-ek nem képesek a ^{87}Rb által a ^{87}Sr izotóp tömegszámán okozott izobár interferencia tömegspektrometriás felbontására. Vannak azonban olyan technikák, melyek képesek különbséget tenni a két tömeg között. Ezek közé tartozik pl. az Accelerator Mass Spectrometry (AMS) [Müller 2003], vagy a dinamikus reakciócellával (DRC) ellátott kvadrupól ICPMS, ahol a cellába vezetett fluor-metán gáz (CH_3F) segítségével a Sr^+ ionokból SrF^+ ionok keletkeznek. A $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparány ezáltal zavarásmentesen mérhetővé válik, mert a Rb nem reagál az ütközési gázzal. Ezen kívül, az izobár interferenciák elválasztására alkalmas technika a szelektív elpárologtatáson alapuló ETV is, mely segítségével időben elválasztott tranziens Sr és Rb jelek keletkeznek. A két elem jele között miliszekundum eltolódás van, ezért mérésükhöz a viszonylag gyors detektálásra képes ICP-TOF-MS készüléket használják [Mahoney et al. 1999].

A pontos, precíz izotóparány vizsgálatokat mégis tradicionálisan a TIMS segítségével végzik (lásd 2.2.1.1 fejezet). Mivel a TIMS mérések során elemszelektív ionizáció valósul meg, az említett rubídium által okozott izobár zavarás nem jeletkezik a Sr mérése során. A munkaigényes mintaelőkészítés azonban nehézkessé teszi a TIMS rutin alkalmazását. Napjainkban az ICPMS az, amely egyfajta alternatívát jelenthet, jó mátrixtűrésének és az egyszerűbb mintaelőkészítésnek köszönhetően. Igaz, a különböző analizátorral felszerelt ICPMS-ek mérési precizitása nem azonos, de a nagyfelbontású, szektorterű, multikollektorral ellátott ICPMS rendszerek a TIMS-el összemérhető izotóparány mérési precizitással rendelkeznek. Az MC-ICPMS technikát használó tudományos kutatások száma megtízszereződött az elmúlt tíz évben [Douthitt 2008], mely tendencia a Sr izotóp meghatározás terén is jelentkezik. A minták Sr izotóparánya alapján történő megkülönböztetéséhez precíz izotóparány mérésre van szükség, a mérendő Sr izotóparányok kis különbözősége miatt. Almeida és munkatársai kereskedelmi forgalomban kapható francia és portugál borokban vizsgálták a $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparányt, de az általuk használt kvadrupól ICPMS mérési precizitása (0,3 %) nem nyújtott megbízható eredményt [Almeida et al. 2001]. Csaknem egy nagyságrenddel jobb (0,05%) mérési precizitást értek el Latkoczy és munkatársai a már említett őskori emberi csontok Sr izotóparányának mérése során SF-ICPMS technika segítségével [Latkoczy et al. 1998]. Ezt az értéket Barbaste és munkatársai tovább csökkentették azzal, hogy borok földrajzi eredetét kutatva vizsgálataikhoz MC-ICPMS műszert használtak. A precizitás értékek természetesen nagyban függtek az egyes borokban talált Sr koncentrációtól. Az találták, hogy ha a borban több mint 1 mg/l Sr van, a mérési precizitás 0,001-0,002 %, míg 200 $\mu\text{g}/\text{l}$ Sr koncentráció alatt ez az érték 0,005-0,02 % [Barbaste et al. 2002].

2.4.4.3. A mátrixelválasztó rendszerek és a detektor összekapcsolása

A mintaelőkészítés tárgyalása során (2.4.4.1. fejezet) említett kémiai mátrixelválasztás tradicionálisan off-line módon, tehát a detektálás előtt, időben elkülönülve zajlott le mind a kationcserés, mind az extrakciós kromatográfia esetén. A kromatográfias elválasztás végén a szelektíven eluálódott Sr tartalmú minta-frakciót összegyűjtötték és a hagyományos mintabeviteli rendszer segítségével (pneumatikus porlasztással) juttatták az ICPMS-be. Annak érdekében azonban, hogy lecsökkenjen az off-line elválasztásból adódó szennyezésveszély és hogy az MC-ICPMS-ben rejlő, a TIMS-en túlmutató, további lehetőségek kiaknázásra kerüljenek, felmerült a mátrixelválasztó rendszerek detektorhoz történő on-line kapcsolásának lehetősége. A 2.2.3. fejezetben láthattuk, hogy kromatográfias rendszerek ICP ionforráshoz történő kapcsolása megvalósítható feladat. Nehézséget a nagyfelbontású ICPMS rendszer számára talán az időben változó jel követése jelentheti. Günther-Leopold és munkatársai [Günther-Leopold et al. 2004] elsőként vizsgáltak MC-ICPMS-sel mért tranziens jeleket és tapasztalataik szerint az izotóparány mérési precizitása egy nagyságrenddel romlott a porlasztásos mintabevitelhez képest és más kutatókhoz hasonlóan izotóparány eltolódást is tapasztaltak az elúció során (2.2.3. fejezet).

Az első on-line Rb-Sr elválasztás - ICP-SFMS kapcsolást (HPIC-ICP-SFMS) Latkoczy és munkatársai kísérelték meg 2001-ben talaj és csont minták vizsgálatokkor [Latkoczy et al. 2001]. Annak érdekében, hogy megfelelően precíz $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparányhoz jussanak, hosszan eluálódó, lapos tetejű csúcsokat hoztak létre. Lapos Sr csúcsot úgy állítottak elő, hogy 20 másodpercenként 0,5 ml mintaoldatot injektáltak a kationcserélő kolonnára egymás után 14-szer, majd a Rb elúcióját követően az áramlási sebességet drasztikusan lecsökkentették, mely eredményeképpen 16 percen keresztül eluálódó Sr jelet kaptak. A csúcs teteje stacioner jelként szolgált a méréshez, melynek relatív standard hibája 3,5 % volt, ami az ultrahangos porlasztás stabilitásával megegyező érték. A $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparány mérési precizitása a tranziens jelben és a porlasztás során kapott stacioner jelben mérve nem különbözött szignifikánsan: előbbire 0,07 (RSD) %, míg utóbbira 0,02 (RSD) % adódott.

García-Ruiz és munkatársai, nagyterefogatú (3 ml) minta injektálásával, valamint a minta és az eluens salétromsav tartalmának összehangolásával állítottak elő lapos tetejű csúcsokat szintén ionkromatográfias-MC-ICPMS kapcsolásának segítségével. A kísérlet modelloldatokra működött, de az almabor minták vizsgálata során a Sr csúcsok elvesztették optimális alakjukat. A Sr csúcsalak torzulása a mintában lévő szerves és szervetlen mátrixalkotók hatásának tulajdonítható. A problémát a kromatográfias eluenshez adott komplexképző koronaéter segítségével oldották meg [Ohta et al. 2002]. A tranziens lefutású jelben mért $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparány precizitása csak 2-3-szor adódott rosszabbnak a folyamatos mintabevitellel kapott stacioner jelben mérthez képest [García-Ruiz et al. 2007b].

Az addig Rb-Sr elválasztásra használt off-line extrakciós kromatográfia áramló oldatos (Flow Injection, FI) rendszerrel történő kombinálásával Galler és munkatársai az első on-line-FI-extrakciós kromatográfia-MC-ICPMS rendszert állították össze [Galler et al. 2007]. Az elválasztáshoz házilag készített Sr specifikus gyantával töltött kolonnát használtak. A minta kolonnára történő injektálása (0,5 ml), az azt követő mosás, valamint a Sr elúciója a FI rendszerbe épített két darab 6 utas szelep és két perisztaltikus pumpa segítségével történt. Tapasztalataik szerint az ily módon összeállított rendszerrel végzett mérés ideje 90 percről 10 percre, míg az oldószerfogyasztás felére csökkent az off-line módszerhez képest. Az on-line módszer gazdaságosságát tovább növeli a kisebb méretű (100 µl térfogatú) kolonna, az alacsonyabb áramlási sebességek alkalmazása és az, hogy egyetlen kolonnát akár 40 alkalommal is fel lehet használni memóriahatás ill. a $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparány mérés precizitásában vagy pontosságában végbemenő szignifikáns változás nélkül. Az on-line rendszerrel valódi minták mérése során kapott izotóparány mérés precizitása az off-line módszerével megegyező, 0,01-0,04 % (2 RSD) közötti érték.

2.4.4.4. A $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparány mérés minőségbiztosítása

A mért izotóparány pontosságát és precizitását is befolyásolhatják a mérés során jelentkező spektrális zavarások. A Sr izotópok mérése során fellépő izobár, molekulaionos és kettős töltésű ionok okozta spektrális zavarásokat a **5. táblázat** foglalja össze. A mérés során fellépő spektrális zavarások az adott minta mátrixalkotóitól is függenek. Csont vagy fogminták Sr izotópvizsgálatakor jelentős Ca és P zavarás léphet fel, befolyásolva a mérési eredmény minőségét, így hatásukat szisztematikus vizsgálat alá kell vetni. Fortunato és munkatársai szerint, 100 mg/l feletti Ca tartalmú minták mérése során csak akkor szükséges mátrixelválasztás, ha 0,003 %-nál kisebb mérési precizításra van szükség [Fortunato et al. 2004].

5. táblázat A Sr izotópok mérése során fellépő esetleges spektrális zavarások, feltüntetve a hozzájuk tartozó tömegspektrometriás elválasztáshoz szükséges felbontást ($m/\Delta m$, 10 % völgy elv alapján)

Interferencia típusa	Izotóp							
	$^{84}\text{Sr}^+$	$m/\Delta m$	$^{86}\text{Sr}^+$	$m/\Delta m$	$^{87}\text{Sr}^+$	$m/\Delta m$	$^{88}\text{Sr}^+$	
Izobár	$^{84}\text{Kr}^+$	> 10 000	$^{86}\text{Kr}^+$	> 10 000	$^{87}\text{Rb}^+$	> 10 000	—	—
Többatomos	$^{48}\text{Ti}^{36}\text{Ar}^+$	> 10 000	$^{46}\text{Ti}^{40}\text{Ar}^+$	> 10 000	$^{51}\text{V}^{36}\text{Ar}^+$	> 10 000	$^{53}\text{Cr}^{36}\text{Ar}^+$	> 10 000
	$^{44}\text{Ca}^{40}\text{Ar}^+$	> 10 000	$^{70}\text{Ge}^{16}\text{O}^+$	10 000	$^{47}\text{Ti}^{40}\text{Ar}^+$	> 10 000	$^{48}\text{Ti}^{40}\text{Ar}^+$	> 10 000
	$^{68}\text{Zn}^{16}\text{O}^+$	> 10 000	$^{70}\text{Zn}^{16}\text{O}^+$	10 000	$^{71}\text{Ga}^{16}\text{Ar}^+$	10 000	$^{48}\text{Ca}^{40}\text{Ar}^+$	> 10 000
Kettős töltésű	$^{168}\text{Er}^{2+}$	2000	$^{172}\text{Yb}^{2+}$	2000	$^{69}\text{Ga}^{18}\text{Ar}^+$	7000	$^{72}\text{Ge}^{16}\text{O}^+$	10 000
	$^{168}\text{Yb}^{2+}$	2000			$^{174}\text{Yb}^{2+}$	2000	$^{176}\text{Hf}^{2+}$	2000
					$^{174}\text{Hf}^{2+}$	2000	$^{176}\text{Yb}^{2+}$	2000
							$^{176}\text{Lu}^{2+}$	2000

Forrás: [Fortunato et al. 2004]

A **5. táblázat**ban látható kripton által okozott izobár zavarás a plazmát alkotó Ar gázból származik. Nagytisztaságú Ar gáz használatával a $^{84}\text{Kr}^+$ és $^{86}\text{Kr}^+$ ionok által okozott izobár zavarás

minimálisra csökkenthető, azonban nagyobb mennyiségű Kr jelenlétére vonatkozó korrekciós eljárást egyelőre nem létezik.

Az előző fejezetekben tárgyalt kémiai Rb elválasztás ellenére szükség van a mintában nyomokban jelen lévő ^{87}Rb által okozott a ^{87}Sr jelének matematikai korrekciójára. A matematikai korrekció alapja, hogy a 87-es tömegszámon fellépő Rb jelét levonják a 87-es tömegszámon mért Sr jeléből. A ^{87}Rb jelét a ^{85}Rb jelének mérésével állapítják meg, mely izotóp zavarásmentesen mérhető. A (tömegtorzítással korrigált) ^{87}Rb jelének kiszámításához a következő egyenletet használják:

$$^{87}\text{Rb} = \frac{A_{87} \cdot ^{85}\text{Rb}}{A_{85} \left(\frac{M_{^{87}\text{Rb}}}{M_{^{85}\text{Rb}}} \right)^F}, \quad (6)$$

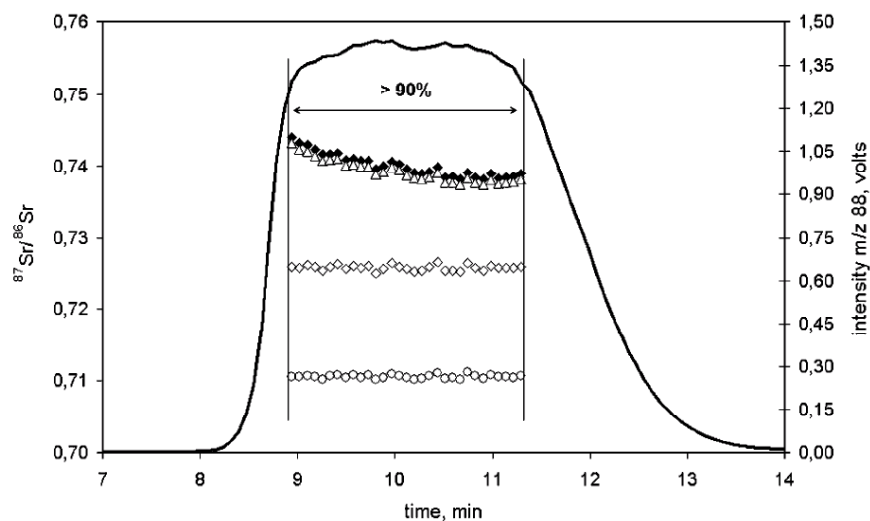
ahol A_{87} és A_{85} a két rubídium izotóp természetben előforduló relatív gyakorisága (%), ^{85}Rb az $m/z=85$ tömegszámon mért nettó (vakal korrigált) jel, M_{87} és M_{85} az ^{87}Rb és ^{85}Rb izotópok atomtömege, míg F a rubídium izotópokra ható tömegtorzítási faktor.

A ^{87}Sr izotóp $m/z=87$ tömegszámon mért jelét a vak jelével is korrigálni kell. On-line ionkromatográfiás vagy extrakciós kromatográfiás elválasztás során kétféle vakkorrekciót alkalmaznak: (1) az egyik, amikor a mintát helyettesítő vak minta által szolgáltatott jelet vonják ki a mérési jelből, ill. (2) amikor a mérendő csúcs elúciója előtt vagy után kapott alapvonalat vonják le a mért csúcsból. A korrekció mindkét esetben mérési pontonként történik (eltérően az izotóphígítástól, ahol a csúcsterületeket vonják ki egymásból). Az így kapott nettó ^{87}Sr jel mentessé válik a környezetből (vegyszerek, eszközök, légtér) a mintába kerülő Rb, Sr és pl. a Kr által okozott szennyeződéstől.

Az ionkromatográfiában, ahol a zavaró Rb csúcs a Sr csúcs mellett eluálódik, szükség lehet a Rb csúcs átlapolódása miatti korrekcióra. A módszerről García-Ruiz és munkatársai által írt publikációban olvashatunk [García-Ruiz et al. 2008].

A $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparány mérése során is jelentkezik a 2.2.2.1. fejezetben tárgyalt tömegdiszkriminációs hatás, mely befolyásolja a mért érték pontosságát. A stroncium izotóparány mérésekor külső (external) és/vagy belső (internal) tömegdiszkriminációs korrekciót alkalmaznak. Az előbbi során a mért $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparány pontosságát egy hiteles izotópösszetétellel rendelkező referenciamintával ellenőrzik, mely így QC (Quality Control) mintaként is szolgál. A leggyakrabban használt hiteles minta a NIST SRM 987, mely stroncium-karbonát (SrCO_3) tartalmú, hiteles izotópösszetétele a $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -ra nézve $0,71034 \pm 0,00026$. A külső tömegdiszkriminációs korrekció az ún. „szendvics mérési elv” szerinti zajlik, ahol a mintaoldat injektálását a vak minták követik, majd a hiteles minta oldatait, majd újra a vakok és ezután következnek az újabb minták. Az

említett hiteles izotóppszétételű mintán kívül léteznek más, különböző mátrixszal rendelkező Sr izotóppszétételre hitelesített anyagminták is, melyeket a mért mintamátrixtól függően alkalmaznak (pl. NIST SRM 1400 csonthamu, NIST SRM 1486 csontliszt, stb). Belső tömegdiszkriminációs korrekció esetén a minta jelének lefutása során a mérendő $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparány mellett a $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparányt szimultán mérik. A mért értéket a relatív gyakoriságokból számolt természetes $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparány értékhez viszonyítva a tömegtorzítási faktor kiszámítható. A $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparányt állandónak feltételezik, mivel mindkét izotóp stabil. A $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparány mérése során fellépő tömegdiszkrimináció korrekciójához a jelenséget legjobban modellező lineáris, exponenciális vagy hatvány függvény is felhasználható (lásd 2.2.2.1. fejezet).



8. ábra 50 ng/g Sr tartalmú NIST SRM 987 hiteles minta IC-MC-ICPMS mérésekor a Sr elúciója során mért $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparányok ábrázolása: korrigálatlan izotóparányok (sötét négyyszög); alapvonallal korrigált izotóparányok (üres háromszög); alapvonallal és ^{87}Rb izotóppal korrigált izotóparányok (üres négyyszög); alapvonallal, ^{87}Rb izotóppal, tömegdiszkriminációval korrigált izotóparányok (üres kör); A Sr elúciót a ^{88}Sr jel reprezentálja

Forrás: [García-Ruiz et al. 2008]

A felsorolt, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparány minőségét befolyásoló tényezők hatását és $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparány precizitásának és pontosságának alakulását a **8. ábra** mutatja be a korrekció előtt és után. Látható, hogy a nyers (korrigálatlan) izotóparányok eltérnek a NIST SRM 987 minta hiteles értékétől ($0,71034 \pm 0,00026$), de a korrekció pontos, precíz izotóparányt eredményezett [García-Ruiz et al. 2008].

A mért $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparány precizitását kétféle módon számolják: a csúcson belül mért $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparányok ismételhetőségét belső precizitásnak (internal precision), míg azonos mintacsúcsok ismétlése során mért $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparányokból számolt precizitást külső precizitásnak (external precision) nevezik.

3. CÉLKITŰZÉSEK

- Az irodalom részletes áttanulmányozása után arra a következtetésre jutottam, hogy azokban a kapcsolt rendszerekben, ahol száraz plazma alakul ki, nehezen valósítható meg a mérési paraméterek optimalizálása. Ugyanez mondható el a butil-ón módosulatok analíziséhez alkalmazott GC-ICPMS kapcsolt rendszerről is, melyben a mérés során képződő tranzien্স jelek lefutása néhány másodpercig tart. Ezek alapján tehát célul tűztem ki a Magyarországon, általam elsőként alkalmazott, kereskedelmi forgalomban kapható GC-ICPMS kapcsolt rendszer paramétereinek optimalizálását. Ily módon szándékomban állt megvizsgálni, hogy:
 - Mely paraméterek befolyásolják a mérendő jelét száraz plazma működési körülmények között illetve,
 - Alkalmos-e a xenon az első pontban megállapított rendszerparaméterek optimalizálására,
 - Egyúttal a mérendő ön jelének modellezésére, vagyis alkalmazható-e egyfajta optimálási belső standardként a mérések során.

- Annak ellenére, hogy a szerves-ön komponensek vízi környezetet károsító hatását már több, mint két évtizede felismerték, édesvízi minták vizsgálatáról kevés tanulmány olvasható. Az utóbbi években több ország, köztük az Európai Unió is határozatban rögzítette, hogy minden tagállam köteles rendszeresen megvizsgálni országa vízi környezetének állapotát, így a TBT (és bomlástermékei) jelenlétét is. Magyarországon eddig, tudomásom szerint, nem dolgoztak ki mérőmódszert butil-ön komponensek vizsgálatára. Éppen ezért, célul tűztem ki, hogy megvizsgáljam a fent említett GC-ICPMS kapcsolt rendszer alkalmasságát Magyarországról származó dunai édesvízi kagyló és üledék minták butil-ön komponenseinek meghatározására, mennyiségi analízishez izotóphígításos kalibrációt alkalmazva.

- Továbbá céлом volt felmérni az észak-spanyolországi Castropol-öböl butil-ön szennyezettségét és azt, hogy az izotóphígítással egybekötött GC-ICPMS analitikai mérőrendszer alkalmazható-e rutinszerűen tengeri üledék, biota és víz minták butil-ön tartalmának meghatározására.

- Az előbbi gondolathoz kapcsolódóan, fontos a meglévő, butil-ön komponensek vizsgálatára rutinszerűen alkalmazott módszerek körvizsgálatokban való ellenőrzése,

validálása. Ezért célul tűztem ki egy olyan butil-ón komponenseket tartalmazó mintaoldat elkészítését, és a benne oldott komponensek különböző tárolási körülmények között történő stabilitásának vizsgálatát, amely — az eredményektől függően akár — körvizsgálatokban tesztmintaként is alkalmazható.

- Az élelmiszerláncok és -piacok globalizációja folytán megnőtt az élelmiszeripari és mezőgazdasági termékek jó minősége és eredetének igazolása iránti igény, ezért szükség van olyan analitikai technikák kifejlesztésére, melyek képesek az előbb említett igények kielégítésére. Ilyen, a földrajzi eredet megállapítására alkalmas technika, a stroncium izotópok arányának mérésén alapuló módszer is. Célul tűztem ki tehát, a $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparány mérésére alkalmas, manuális működésű rendszer továbbfejlesztését nagyszámú minták meghatározása érdekében. A továbbfejlesztés szempontjai között szerepelt:
 - A kapcsolt rendszer automatizálása,
 - A minta- és oldószer felhasználás csökkentése,
 - A mátrixelválasztó FI rendszer hatékonyságának növelése.

- A fent említett módszerfejlesztést követően célom volt, hogy megvizsgáljam, a kapcsolt rendszer alkalmas-e mátrixszal rendelkező minták $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparányának pontos, precíz meghatározására. Ennek érdekében célul tűztem ki különböző termőterületről (Magyarországról és az osztrák marchfeldi régióból) származó spárga minták $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparányának vizsgálatát és azt, hogy megvizsgáljam vajon a mért értékek alapján a különböző termőterületről származó minták elkülöníthetők-e egymástól.

4. ANYAG ÉS MÓDSZER

4.1. Anyagok és módszerek ónspeciációs analízishez

4.1.1. A kísérletek helye

A butil-ón komponensek vizsgálatát tengeri mintákban az Oviedo Egyetem, Fizika és Analitika Tanszékén, Spanyolországban (Departamento de Química Física y Analítica, Universidad de Oviedo), míg az édesvízi minták ónspeciációs vizsgálatát a Budapesti Corvinus Egyetem, Alkalmazott Kémia Tanszékén végeztem.

4.1.2. Felhasznált eszközök, vegyszerek, standardok, hiteles anyagminták

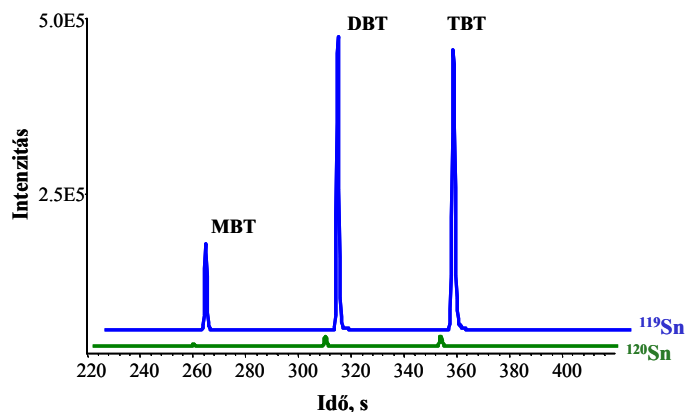
Vizsgálataim során analitikai tisztaságú vegyszerekkel dolgoztam. Minden oldatot és mintát tömeg szerint, analitikai- vagy táramérleggen mértem be. Az ICP működtetéséhez nagy tisztaságú argon gázt használtam.

Ioncserélt vízként minden esetben $R > 10 \text{ M}\Omega$ ellenállású, tisztított vizet használtam (Millipore, Mosheim, Franciaország és Elga Ltd., High Wycombe Bucks, Anglia). Szilárd minták (üledék, kagyló) extrakcióját minden esetben ecetsav (jégecet, Merck, Magyarország és Spanyolország) és metanol (Carlo Erba, Olaszország és Merck, Spanyolország) 3:1 térfogatarányú keverékkel (továbbiakban: extrakciós oldattal) végeztem. A derivatizációhoz szükséges kémhatást ($\text{pH} \sim 5,4$) ecetsav pufferrel szabályoztam, melyhez a nátrium-acetát sókat a Mercktől (Magyarország és Spanyolország) szereztük be. A szerves ón komponensek etilezését 0,2 M NaOH-ban (Merck, Magyarország és Spanyolország) oldott (2 %) NaBEt_4 -tal (nátrium-tetraetil-borát, Galab, Németország) végeztem (továbbiakban: derivatizálószer). Az így keletkezett illékony komponenseket hexánba (Riedel-de Hën, Németország és Merck, Magyarország) extraháltam.

A mérés során használt standardokat, MBT (monobutil-ón triklorid, 95 %), DBT (dibutil-ón diklorid, 96 %), TBT (tributil-ón klorid, 96 %) és TeEtT (tetraetil-ón, 97 %), a Sigma-Aldrich (Steinheim, Németország és Budapest, Magyarország) cégtől szereztük be. Előbbiek etilezést követően, utóbbit közvetlenül hexánban oldottam és a komponensekből törzsoldatokat készítettem. A hexánban oldott tetraetil-önt az 5.1. fejezetben leírt vizsgálatoknál tesztoldatként alkalmaztam a GC-ICPMS kapcsolt rendszer működési paramétereinek optimalizálása során. Az ecetsav:metanol 3:1 arányú keverékében oldott három féle butil-ón komponens együttesen tartalmazó törzsoldatot

az édesvízi minták vizsgálatakor, külső tömegtorzítási korrekciós vizsgálatokhoz használtam fel. Az oldatban az ónspecieszek koncentrációja 20-100 ng(Sn)/g között volt.

A ^{119}Sn izotópjában jelzett MBT, DBT és TBT tartalmú adalék oldatot az ISC-Science cégtől (Gijon, Spanyolország) kaptuk. Az izotópjelzett ónspecieszek hiteles koncentrációja az adalékban (ónra vonatkoztatva) $0,121\pm 0,005$ $\mu\text{g/g}$ MBT, $0,748\pm 0,009$ $\mu\text{g/g}$ DBT és $1,02\pm 0,02$ $\mu\text{g/g}$ TBT, és izotópösszetételük ^{118}Sn (14,33 %), ^{119}Sn (82,4 %) és ^{120}Sn (3,13 %), melynek kromatogramját a **9.ábra** mutatja be. Az adalék esetleges továbbhígítását ecetsav:metanol 3:1 arányú keverékkel végeztük.



Forrás: [Ruiz Encinar J. et al. 2001b]

9.ábra A ^{119}Sn izotópjában jelzett MBT, DBT és TBT tartalmú adalék kromatogramja

A GC-ICPMS rendszer paramétereinek optimálásához 1 % xenon (Xe) tartalmú argont használtunk (Messer, Magyarország).

A mérések minőségbiztosításához a BCR-646 és a ERM-CE-477 (régi nevén BCR-477) hitelesített referenciaanyagokat használtam (Institute for Reference Materials and Measurements, IRMM, Belgium). A hitelesített referenciaanyagok jellemzőit a **4. táblázat** foglalja össze.

A kísérletek során felhasznált eszközök és edények üvegből készültek, mivel így a szerves ón szennyezés minimálisra csökkenthető. A többször felhasznált üvegedények tisztítása tömény kénsavban oldott kálium-kromáttal történt.

4.1.3. Mintavétel

4.1.3.1. Tengeri minták

A tengeri minták a Spanyolország északi részén elhelyezkedő Castropol tengeröböléből, az Eo folyó és a Cantabriai-tenger tölcsértorkolatából származtak. A mintavételi helyek és a lehetséges szerves-ön szennyezőforrások a **4. melléklet**ben láthatók.

A tengervízmintákat dagály idején vettük, a vízfelszín alatt néhány centiméter mélyről. Mintatartó edényként 1 literes ásványvizes üvegpalackokat használtunk, melyeket minden mintavétel előtt 5-ször alaposan kiöblítettünk. Minden vízmintához 10 ml jégcetet adtunk tartósítás céljából.

Az üledékminták az öböl keleti partjáról származnak, melyeket apály idején (**4. melléklet**ben az öböl apály idején van ábrázolva), a felszíntől 0-2 cm mélységben vettünk fémspatulával és 15 ml-es, sötét színű csavaros tetejű üvegedényben (Sigma) tároltuk.

A biológiai minták (osztriga, tengeri sün, késkagyló és kék kagyló) a castropoli osztrigatenyésztő vállalattól származtak.

4.1.3.2. Édesvízi minták

Az édesvízi kagylóminták és az üledékminta a Duna magyarországi (Dunaföldvár és Paks közötti) szakaszáról származnak, melyeket Sörös Csilla és Schäffer Richárd doktorandusztársaim bocsátottak rendelkezésemre. A minták a VITUKI Víztisztaság-ellenőrző Laboratóriumából származnak, melyeket egy nemzetközi projekt kapcsán 1999-ben gyűjtöttek. A kagylóminták (*Unio pictorum*) egyike a Duna főágából, a másik a mellékágából lett kihalászva, míg az üledék az állóvízből származik. Hozzáam a liofilizált, aprított és végül homogenizált minták jutottak el, ezeket készítettem elő ónspeciációs mérésre.

4.1.4. Mintaelőkészítés GC-ID-ICPMS méréshez

4.1.4.1. Tengervíz minta előkészítése

A tengervíz minta előkészítése Rodríguez-González által kidolgozott módszer alapján történt [Rodríguez-González et al. 2002]. Szűretlen, tartósított tengervíz mintából 100 ml-t üveg mérőlombikba töltöttem és hozzáadtam 100 μ l (a 4.1.2. fejezetben bemutatott, de tizedrészére hígított), ^{119}Sn izotópban jelzett adalékot. Az így kapott adalékolt mintát 15 percig kézzel ráztam, hogy kialakuljon az izotópegyensúly a mintában. Ezután következett a származékképző folyamat, a komponensek etilezése. A mintaoldat pH-ját 1 ml ecetsav-pufferrel állítottam pH=5 körülire, majd

200 µl derivatizálószerrel adtam hozzá. Végül, 1 ml hexánt töltöttem az oldathoz, ami megakadályozta az illékony komponensek elillanását. Az illékony származékok keletkezése és azok hexánba történő extrakciója elősegítése érdekében az oldatot 10 percig kézzel ráztam. Ezt követően a hexán fázist 2 ml-es kromatográfiás sötétfalú üvegedénybe pipettáztam és az oldatot 1 µl mennyiségre töményítettem a hexán lassú áramú nitrogénben való elpárologtatásával. Végül ezt a mennyiséget (1 µl) injektáltam a GC-ICPMS rendszerbe. A mintaelőkészítés ideje kb. 30 perc mintánként, ami több minta egyszerre történő előkészítésével fajlagosan lecsökkenthető.

4.1.4.2. Tengeri és édesvízi üledék minták előkészítése

A fagyasztva szárított, homogenizált üledékmintából 0,25 grammot mértem be mikrohullámú roncsoló edénybe és hozzáadtam a megfelelő mennyiségű (ez esetben 100 µl) adalékot. Ezután 4 ml extrakciós oldatot adtam a mintához, majd kissé megmozgattam az edényt, hogy az mindenhol nedvesítse a mintát. A minta mikrohullámú roncsolóban 90 W teljesítmény mellett 4 percig extrahálódott. Ruiz Encinar és munkatársai, által végzett kísérlet megmutatta, hogy az említett körülmények között a butilezett ónspecieszek kvantitatív extrakciója a specieszek bomlása nélkül végbemegy [Ruiz Encinar et al. 2002]. Miután a mikrohullámú roncsoló edényzete lehűlt, 250 µl extraktumot 4 ml ecetsav-pufferbe töltöttem és 500 µl derivatizálószerrel, végül 1 ml hexánt adtam a mintaoldathoz. Az oldatot 10 percig kézzel ráztam, majd a hexán fázist 2 ml-es sötét edénybe pipettáztam és a mérés idejéig - 18 °C-on, sötétben tároltam. A mérés előtt a hexánt lassú áramú nitrogénben elpárologtattam, majd az 1 µl mennyiségre töményített oldatot GC-ICPMS-sel vizsgáltam. A mintaelőkészítés ideje kb. 25 perc mintánként, ami több minta egyszerre történő előkészítésével fajlagosan lecsökkenthető.

4.1.4.3. Tengeri és édesvízi biológiai minták előkészítése

A liofilizált, homogenizált biológiai mintából 0,25 grammot mértem be egy 7 ml-es sötétfalú, csavaros tetejű üvegedénybe, és hozzáadtam a megfelelő mennyiségű (ez esetben 100 µl) adalékot. Ezután 5 ml extrakciós oldószerrel adtam hozzá vigyázva, hogy az aggregátumok képződését elkerüljem. A mintát 37 °C-os vízfürdőben 2 órát extraháltam, közben időnként óvatosan rázogattam az edényt. A módszer lehetővé teszi a komponensek kvantitatív extrakcióját azok bomlása nélkül [Rodríguez-González et al. 2004]. Miután a minták szobahőmérsékletűre hűltek, az extraktumból 300 µl-t — az üledék minták előkészítéséhez hasonlóan — 4 ml ecetsav-pufferbe töltöttem és 500 µl derivatizálószerrel és végül 1 ml hexánt adtam hozzá. Az oldatot 10 percig kézzel ráztam, majd a hexán fázist 2 ml-es sötét edénybe pipettáztam. (Abban az esetben, ha a minta zsírtartalma nagy volt, a mintaoldatot centrifugáltam.) Ezt követően a hexánt lassú áramú

nitrogénben elpárologtattam, majd az 1 µl mennyiségre töményített oldatot GC-ICPMS-sel vizsgáltam, vagy a 2 ml oldatot a mérés idejéig - 18 °C-on, sötétben tároltam. A teljes mintaelőkészítés kb. 2,5 órát vett igénybe.

4.1.5. Az ónspeciációs mérések során alkalmazott kapcsolt rendszerek, berendezések

4.1.5.1. Tengeri minták vizsgálata

Az üledék és biológiai mintákat egy Liolab 3000 (Jouan, Franciaország) készülékben liofilizáltam. A biológiai minták extrakcióját a Model Digiterm 100 (J.P. Selecta, Barcelona, Spanyolország) szabályozható hőmérsékletű vízfürdőben, míg az üledék minták extrakcióját Model 1200 mikrohullámú roncsolóval (Milestone, Socisole, Italy) végeztem, közepes nyomásállóságú teflon bombákban.

6. táblázat Tengeri minták vizsgálata során alkalmazott GC-ICPMS kapcsolt rendszer működési paraméterei (porlasztásos mintabevitel esetén a w.p.=wet plazma rövidítéssel jelölt értékek az optimálisak)

Gázkromatográf	
Kolonna	HP-5 (30 m x 0,32 mm x 0,25 µm)
Vivőgáz	He (15 psi)
Felfűtési program	50 °C (1 min)-250 °C (1 min), 30 °C/min
Injektor	split/splitless
Split időtartam	1 min
Injektált mennyiség	1 µl
Injektor hőmérséklet	250 °C
Interfész	
Interfész tefloncső méretei	80 cm hosszú, 1,5 mm belső átmérő
Fűtött egység hőmérséklete	255 °C
Make up gáz áramlási sebesség	1,4 l/min
ICP-MS	
Kicsatolt teljesítmény	1300 W
Plazma gáz áramlási sebesség	15,0 l/min
Omega +	-1 V (2 V w.p.)
QP Focus	0 V (7 V w.p.)
Vizsgált izotópok	¹¹⁸ Sn, ¹¹⁹ Sn, ¹²⁰ Sn
Mért pontok száma tömegszámoként	3
Egy pontra jutó integrációs idő	66 ms

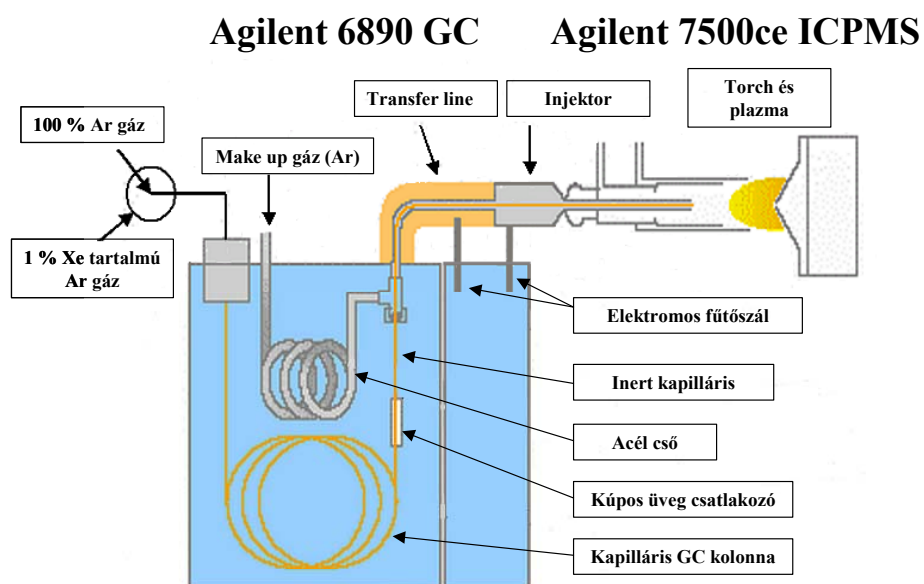
A komponensek vizsgálata a GC-ICPMS kapcsolt rendszerrel történt. A gázkromatográfias elválasztást a Varian Model 3400 (Varian Iberica S.L., Spanyolország) GC-vel, míg a komponensek detektálását a — GC-hez házilag összeállított interfésszel [Montes Bayón et al. 1999] kapcsolódó — HP-4500 típusú ICP-Q-MS (Yokogawa Analytical Systems, Japán) készülékkel végeztem. Montes Bayón et al. által készített interfész leírása röviden: az interfész fűthető tömbjét a GC hagyományos FID detektorának helyére építették, melybe közel 1 cm hosszan nyúlik be a kapillaris

kolonna vége. A fűthető egység kimeneti oldalán egy 1,5 mm átmérőjű teflon csövön keresztül jutnak el a komponensek a plazmába úgy, hogy a cső a torch szárába van becsúsztatva. A komponensek teflon csőben történő kondenzációját Ar make-up gáz csökkenti.

A tengeri minták mérése során alkalmazott GC-ICPMS működési paramétereket Ruiz Encinar és munkatársai optimalizálták [Ruiz Encinar et al. 2000], melyeket a **6. táblázat** foglal össze.

4.1.5.2. Édesvízi minták vizsgálata

Az üledék minták extrakcióját a teflon (PTFE-PFA) bombákkal felszerelt MDS-81D típusú mikrohullámú roncsolóval (CEM Corporation, USA), míg kagyló minták extrakcióját szabályozható hőmérsékletű vízfürdőben (GFL 1031, Németország) végeztem.



10. ábra GC-ICPMS kapcsolt rendszer gázkromatográfias, interfész és mintabeviteli egységének vázlata

A komponensek vizsgálata ez esetben is GC-ICPMS kapcsolt rendszerrel történt, de itt a komponensek elválasztása az Agilent 6890 típusú gázkromatográf (Agilent Technologies Inc., Japán), míg detektálása az Agilent 7500ce típusú ICP-Q-MS (Yokogawa Analytical Systems, Japán) készülék segítségével történt. A két készülék között az Agilent által kifejlesztett, kereskedelmi forgalomban kapható interfész teremt kapcsolatot. Az interfész két részből áll: az ún. „transfer line”-ből és az injektorból. A komponensek az interfészben húzódó inert kapillárison keresztül jutnak a plazmába. Az inert kapilláris, a kemence belsejében, egy kúpos üveg csatlakozó segítségével kötődik a GC kolonnához. Az inert kapilláris ezután végighúzódik az interfész transfer

line és injektor részeiben és az utóbbi egységben végződik. Az injektor fémből készült, merev cső, melyet az erre a célra kifejlesztett speciális (kétutas) torch belsejébe helyeznek el, létrehozva a torch középső csatornáját. Az interfész két egysége külön-külön fűthető (mely megakadályozza az eluálódott komponensek kondenzációját), míg az egységek hőtartását az interfész teljes szakaszát beborító szigetelő anyag biztosítja. Az interfészben, az inert kapilláris körül (acélcsőben) make up gáz áramlik, melynek szabályozására az ICPMS egyik gázcsatornáját (optional gas) választottuk. A make up gáz (Ar) a GC fűtött kemencéjében egy T-csatlakozón keresztül jut az interfészbe. A GC-ICPMS interfész felépítését a **10. ábra** szemlélteti. Az ábrán az is látható, hogy a 100 % Ar és 1 % xenont (Xe) tartalmazó Ar (GC vivőgázok) között egy szelep segítségével lehet átkapcsolni.

Az édesvízi minták vizsgálata során alkalmazott GC-ICPMS kapcsolt rendszer működési paramétereit részletes vizsgálatnak vettem alá, amit az Eredmények rész 5.1. fejezetében tárgyalok. Az optimált, mérések során alkalmazott működési paramétereket a **7. táblázat** foglalja össze.

7. táblázat Édesvízi minták mérése során alkalmazott GC-ICPMS kapcsolt rendszer optimális működési paramétereit

Gázkromatográf	
Kolonna	HP-5 (30 m x 0,32 mm x 0,25 µm)
Vivőgáz	Ar (15 psi)
Felfűtési program	50 °C (1 min)-250 °C (1 min), 30 °C/min
Injektor	split/splitless
Split időtartam	1 min
Injektált mennyiség	1 µl
Injektor hőmérséklet	250 °C
Interfész	
Inert kapilláris	0,32 mm belső átmérő
Transfer line hőmérséklet	250 °C
Injektor hőmérséklet	250 °C
Make up gáz áramlási sebesség	1,2 l/min
ICP-MS	
<i>Plazma paraméterek</i>	
Kicsatolt teljesítmény	800 W
Plazma gáz áramlási sebesség	15,0 l/min
Mintabeviteli mélység	7 mm
<i>Lencse paraméterek</i>	
Extract 1	-180 V (Hard extraction)
Extract 2	-168 V
Omega Bias-ce	-40 V
Omega Lens-ce	8,8 V
Cell Entrance	-50 V
QP Focus	10 V
Cell Exit	-70 V
Octp. Bias	-6 V
QP Bias	-3 V
<i>Adatgyűjtési paraméterek</i>	
Vizsgált izotópok	¹¹⁸ Sn, ¹¹⁹ Sn, ¹²⁰ Sn és ¹²⁶ Xe
Mért pontok száma tömegszámoként (Sn)	3
Egy pontra jutó integrációs idő (Sn)	66 ms
Integrációs idő stacioner Xe jel esetén	100 ms

4. 2. Stroncium izotóparány analíziséhez használt anyagok és módszerek

4.2.1. Kísérletek helye

A stroncium izotóparány mérésel kapcsolatos kísérleteket a Bécsi Agrártudományi Egyetem Kémia Tanszékének Analitikai Kémia Csoportjában, a VIRIS Laboratóriumban végeztem (Universität für Bodenkultur Wien, Department für Chemie, Abteilung für Analytische Chemie, VIRIS Labor).

4.2.2. Felhasznált anyagok, vegyszerek, standardok, hiteles anyagminták

Vizsgálataim során analitikai tisztaságú vegyszerekkel dolgoztam. Az ICP működtetéséhez nagy tisztaságú argon gázt használtam. Forráspont alatti kétszeres desztillációval tovább tisztított (Milestone-MLS, Németország) tömény salétromsavat (Merck, Németország) használtam. Ioncserélt vízként minden esetben $R > 18 \text{ M}\Omega$ ellenállású Purelab classic rendszerrrel tisztított vízzel dolgoztam (Elga, Egyesült Királyság). A 100-150 μm szemcseátmérőjű stroncium specifikus gyanta (kolonna töltet) az Eichrom (Triskem) Industries Inc. cégtől (USA), míg a kolonna vázát adó 1 mm átmérőjű PVC csövet a Spetec cégtől (Németország) származott. Stroncium standard oldatként és minőségbiztosítás céljából a hiteles izotópösszetétellel rendelkező NIST SRM 987 SrCO_3 referencia anyagot (National Institute of Standards and Technology, USA) alkalmaztam (hiteles izotóparány a $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -ra nézve $0,71034 \pm 0,00026$). A mátrixelválasztás hatékonyságának vizsgálatához 1000 $\mu\text{g/g}$ koncentrációjú rubídium standardból vízzel (ill. megfelelő koncentrációjú salétromsavtartalmú oldattal) hígított oldatokat használtam (Merck, Németország).

Az oldatok tárolása salétromsavval tisztított polietilén (PE) palackokban történt.

4.2.3. Stroncium izotóparány mérése során vizsgált minták

Stroncium izotóparány mérését Magyarországon és Ausztriában termesztett 5-5 db spárga mintán (*Asparagus officinalis*) végeztem el. A mintákat az Austrian Research Centers Corp. (Seibersdorf, Ausztria) bocsátotta rendelkezésemre. Az osztrák spárgaminták a marchfeldi régióból származnak, míg a magyarországi spárgaminták országon belüli pontos származási helye ismeretlen.

4.2.4. Mintaelőkészítés stroncium izotóparány vizsgálatához

A spárgaminták mérésre előkészítve (roncsolva) jutottak el hozzám. A roncsolást Swoboda és munkatársai végezték el, melyről publikációjukban részletesen olvashatunk [Swoboda et al.

2008]. A mintaelőkészítési módszer szerint 0,2 g fagyasztva szárított, homogenizált spárga mintát teflon anyagú mikrohullámú roncsoló edénybe mértek, majd 3 ml tömény HNO₃-at és 0,5 ml H₂O₂-t adtak hozzá. A roncsolást követően a roncsolmányt 50 ml-es edénybe öntötték és 1 % HNO₃ oldattal 25 grammra töltötték. A vizsgálatok idejéig a roncsolt mintákat 4 °C-on tárolták.

Az így kapott minták savkoncentrációját FI-Sr/mátrixelválasztás-MC-ICPMS vizsgálatok előtt 6 M HNO₃ tartalomra, míg Sr koncentrációját 30-40 ng/g közöttire állítottam be. Minden mintából egy roncsolmány készült, melyből hat párhuzamos mérést végeztem.

4.2.5. Stroncium izotóparány mérésekor alkalmazott kapcsolt rendszerek, berendezések

A Sr specifikus gyantával töltött extrakciós kolonna házi készítése a következő folyamat szerint zajlott: a Sr specifikus gyantát ioncserélt vízben hidratáltam, majd vízsugárszivattyú segítségével az 1 mm átmérőjű inert PVC (Spetec, Németország) csövekbe szivattam. Végeit visszamaradt SPE cartridge anyagából (Agilent, USA) lyukasztó segítségével kivágott kör alakú elemekkel zártam le, ami megakadályozta a töltet kiszóródását, de a folyadék akadálytalanul áramlott rajta keresztül. A kolonnát vízsugárszivattyú segítségével ioncserélt vízzel átmostam, majd a gyanta felületét salétromsav oldattal aktiváltam. A kolonna megfelelő átmérete megakadályozza a kolonnatöltet porlasztóba kerülését és annak eltömődését.

Az így elkészült kolonna és a rendszert felépítő egységek optimális működési paraméterei a **8. táblázat**ban olvashatók, melyek optimalizálását a 5.1. fejezetben mutatom be részletesen.

Az általunk összeállított automatizált kapcsolt rendszer FI-Sr/Rb mátrixelválasztás részét felépítő egységek a következők: egy AS 93plus automata mintaadagoló (Perkin Elmer, USA); egy áramló oldatos (Flow Injection, FI) rendszer, ami a FIMS 400 (Perkin Elmer, USA) készüléken alapul, mely két perisztaltikus pumpával és egy 6-utas szeleppel van felszerelve; egy, a Valco (USA) cég által gyártott Cheminert 10-utas szelep, melyet egy kétpozíciós indítószervezet (Valco, USA) szabályoz; és a kísérletek során folyamatosan működő Minipuls 3 perisztaltikus pumpa (Gilson, USA). A rendszerben használt 0,5 mm átmérőjű PTFE kapilláris csövek és a belőle házilag készült 100 µl térfogatú mintahurok (Burde Co., Ausztria), a 0,19 mm átmérőjű pumpacsövek (Spetec, Németország) és a házi készítésű kolonna ún. „push-fit” csatlakozással (egymásba szorulva) kapcsolódtak. Az így összeállított FI-Sr/Rb mátrixelválasztás rendszer szabályozásáról és folyamatos működéséről az Elan DRC-e ICPMS operációs szoftvere gondoskodott (Perkin Elmer, USA).

8. táblázat A FI-Sr/mátrixelválasztás-MC-ICPMS kapcsolt rendszer optimális működési paramétereit

Sr-specifikus extrakciós kolonna	
Töltet	XAD-7 hordozó gyanta
Aktív felület	oktanolban oldott koronaéter
Részecske átmérő	100-150 µm
Kolonna átmérő	1 mm
Kolonna hossza	50 mm
Kolonna térfogata	~40 µl
FI rendszer	
Mintahurok térfogata	100 µl
Vivőfolyadék (P2)	3 M HNO ₃
Eluens (CP)	H ₂ O
A mintaoldat savtartalma	6 M HNO ₃
A kolonnára töltés és a mosás áramlási sebessége (P2)	170 µl/min
Elúciós áramlási sebesség (CP)	100 µl/min
A kolonnára töltési és a mosási ideje (P2)	4 min
DSN 100 porlasztó	
Nyomás	2 bar (30 psi)
Hot gas áramlási sebesség	0,8 l/min
Membrán gáz áramlási sebesség	2 l/min
Membrán gáz hőmérséklet	120 °C
MC-ICP-MS	
<i>Plazma paraméterek</i>	
Kapcsolt teljesítmény	1300 W
Plazma gáz áramlási sebesség	13,0 l/min
Plazma segédgáz áramlási sebesség	0,9 l/min
<i>Analizátor paraméterei</i>	
Axial mass collector block (m/z)	86
Faraday kollektorok közötti tömegkülönbség (amu)	0,5
Analizátor nyomás	< 10 ⁻⁸ mbar
<i>Adatgyűjtési paraméterek</i>	
Adatgyűjtés módja	TRA (time resolved analysis)
Felbontás (m/Δm)	300
Vizsgált izotópok	⁸² Kr, ⁸³ Kr, ⁸⁴ Sr, ⁸⁵ Rb, ⁸⁶ Sr, ⁸⁷ Sr és ⁸⁸ Sr
Dwell time	1 s

A fent részletezett rendszerből eluálódó minta egy DSN 100 deszolváló membrán porlasztón (Nu Instruments, Egyesült Királyság) keresztül egy Nier Johnson elrendezésű, kettős fókuszálású szektor terű MC-ICPMS (Nu Plasma HR, Nu Instruments, UK) készülékbe jut. A készülék koncentrikus porlasztóval, 12 Faraday cellával és 3 IC (Ion Counter) detektorral van felszerelve. Kísérleteink során a Faraday cellákat használtuk detektorként. Az érzékenység növelése érdekében shielddel ellátott torchot használtunk, és hogy az interfész régióban jobb vákuum alakuljon ki (növelve ezzel az ionnyaláb transzmisszióját) az eredeti rotációs pumpát egy nagyobb teljesítményű E2M80 (BOC, Edwards, Egyesült Királyság) rotációs pumpára cserélték ki.

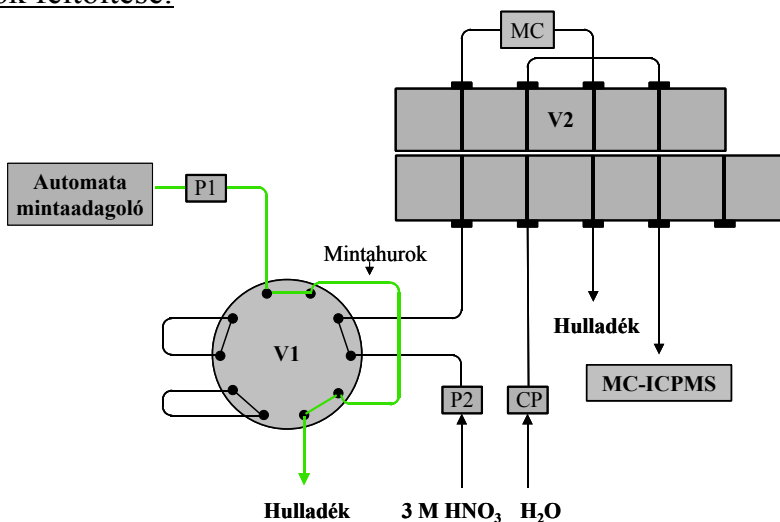
Az így összeállított kapcsolt rendszer FI részének összeállítását és működését a **11. ábra** szemlélteti. Az összeállítás Galler et al. [Galler et al. 2007] és Limbeck et al. [Limbeck et al. 2005] tervei alapján készült. A FI rendszerben a mátrixelválasztás három lépésben valósul meg:

a.) *Mintahurok feltöltése* — első lépésként az automata mintaadagoló által felszívott minta, a FIMS 400-as rendszer P1 perisztaltikus pumpájának segítségével, a házilag készült 100 µl-es mintahurokba kerül. Ezzel egyidőben a P2 pumpa 3 M HNO₃ oldatot szállít a MC jelű, házilag készített Sr sepcifikus extrakciós mikrokolonnára, valamint a CP jelű, folyamatosan működő perisztaltikus pumpa vizet juttat az MC-ICPMS készülékbe;

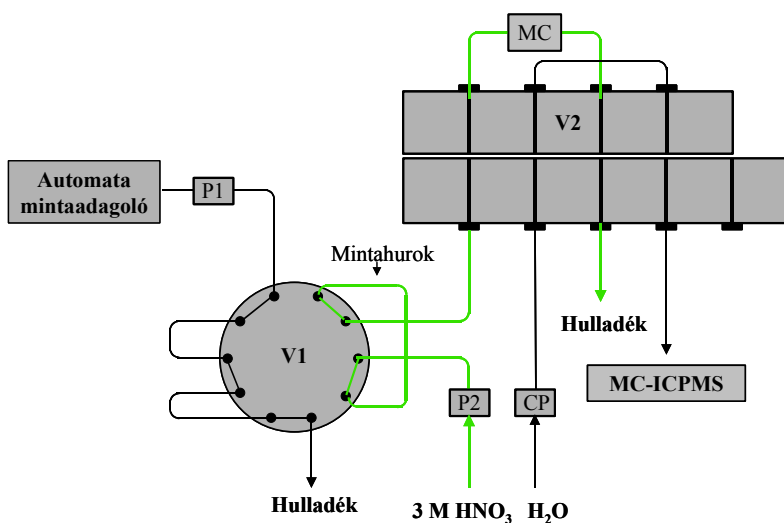
b) *Minta kolonnára töltése* — ebben a lépésben valósul meg a Sr mátrixtól történő elválasztása oly módon, hogy a V1 jelzésű 10-utas szelep kapcsol, és a vivőfolyadék (3M HNO₃) a mintahurok tartalmát a mikrokolonnára (MC) juttatja, valamint folyamatos áramlásának köszönhetően, egyúttal „lemossa” a minta mátrixalkotóit a kolonnáról. Ezzel egyidőben az automata mintaadagoló a mintavevő fejet öblíti (1 % salétromsav oldattal) és a CP továbbra is vizet juttat a detektorba.

c) *Minta (Sr) elúciója* — a harmadik lépésben a V2 jelű 6-utas szelep kapcsol, és a CP jelű pumpa vizet juttat a mikrokolonnára (MC), mely eluálja a kolonnán megkötött stronciumot. Ezzel párhuzamosan a V1 jelű 10-utas szelep visszkapcsol az első pozícióba és megindul a mintahurok feltöltése a következő mintával. Gyakorlatilag a mátrixelválasztás az első minta mérése után két lépésre redukálódik. A leírt folyamatokat a **II. ábra** részletesen mutatja be.

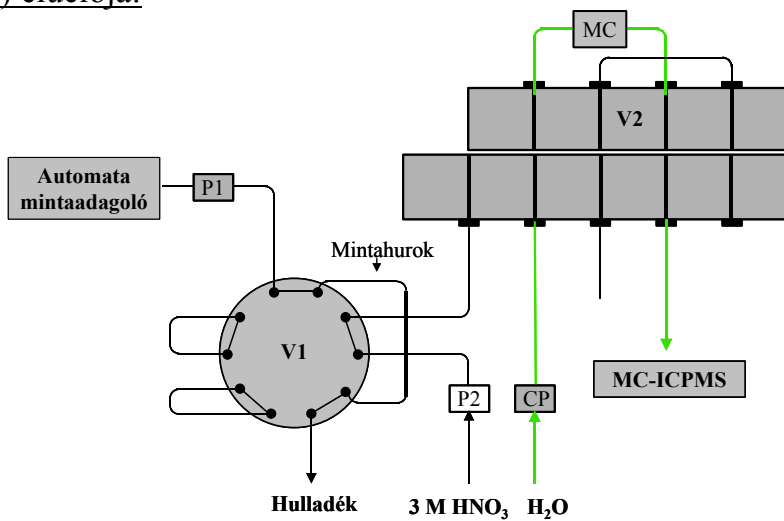
a) Mintahurok feltöltése:



b) Minta kolonnára töltése:



c) Minta (Sr) elúciója:



11. ábra Az áramló oldatos on-line mátrixválasztásos kapcsolt rendszer (FI-Sr/mátrixválasztás-MC-ICPMS) sematikus ábrája és a mátrixválasztáshoz szükséges három lépés (zöld vonal jelzi a minta útját, szürke szín a működésben lévő eszközöket)

5. EREDMÉNYEK

5.1. A GC-ICPMS kapcsolt rendszer működési paramétereinek optimalizálása

Az Irodalmi bevezető 2.2.3. fejezetében röviden jellemeztem azokat a problémákat, amiket a kapcsolt rendszerek működése során érdemes figyelembe venni. Arról is szó esett, hogy a GC-ICPMS kapcsolás eltér a porlasztásos mintabevittel működő kapcsolásoktól, hiszen ebben az esetben a mérendő oldószermentes formában jut a plazmába, és ez száraz plazma kialakulásához vezet. A megváltozott plazma (nedves plazma → száraz plazma) hatására az egyes működési paraméterek eltolódnak az optimális értéktől, ezért szükség van ezek optimalizálására. A GC-ICPMS rendszer működési paramétereinek optimalizálására több módszer is ismert (lásd 2.2.3. fejezet), de ezek többsége nehézkes és időigényes. Doktori munkám során, az Agilent 6890 GC és 7500ce ICPMS műszerekből álló kapcsolt rendszer működési paramétereinek optimalizálásához az 1 % Xe tartalmú Ar gázt választottam. A xenonos argon gáz GC vivőgázként került a rendszerbe, folyamatos Xe jelet hozva létre (**10.ábra**). Az így kialakult stacioner jel segítségével arra kerestem a választ, hogy a GC-ICPMS kapcsolás mely működési paraméterei vannak a legnagyobb hatással a Xe jelére, illetve hogy a Xe jele által beállított optimális működési paraméterek alkalmazhatók-e butilezett ónkomponensek vizsgálata során optimális paraméterként.

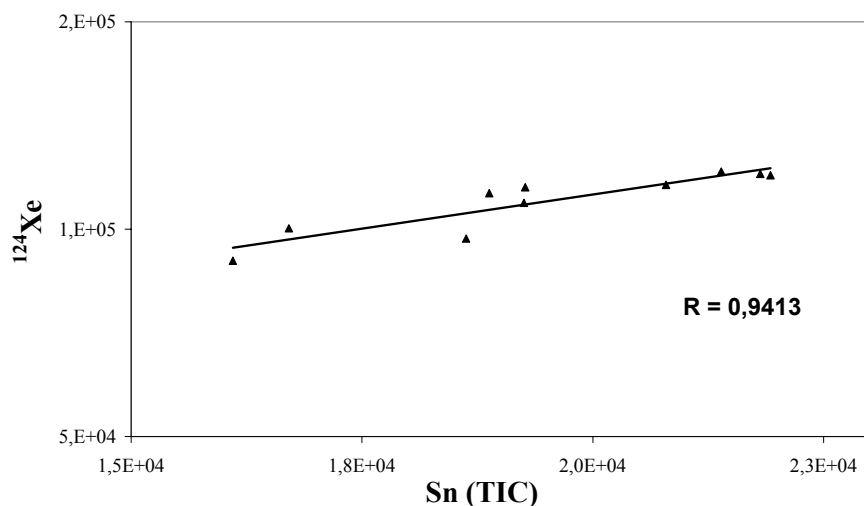
5.1.1. A száraz plazma mátrixtűrésének és a xenon alkalmasságának vizsgálata ón jelének modellezésére

A kapcsolt rendszer működési paramétereinek tüzetes vizsgálata előtt ún. előkísérleteket végeztem. Megvizsgáltam, hogy kis plazmateljesítmény mellett van-e összefüggés az ón és a xenon jele között illetve, hogy a kicsatolt teljesítmény milyen módon befolyásolja a plazma stabilitását két szélsőérték beállítása esetén.

A vizsgálandó ón, és a modellezéséül választott xenon jele közötti összefüggést először 600 W plazmateljesítmény beállítása mellett vizsgáltam. A viszonylag kis plazmateljesítmény alkalmazását az irodalomban olvasható kísérletek támasztják alá. A kísérlet során tesztoldatként hexánban oldott tetraetil-ón (TeEtT) komponenst alkalmaztam. Azért esett a választás erre a vegyületre, mert modellezi a derivatizált ónkomponenseket és a belőle készült tesztoldat könnyen elkészíthető. A tesztoldat koncentrációját a kimutatási hátkoncentráció 10^4 -szeresében határoztam meg, ez az érték 10 ng(Sn)/g-nak adódott. A GC-ICPMS rendszer működési paramétereinek beállításai részben megegyeztek a **7. táblázatban** foglaltakkal, egyedül a mintabeviteli mélység (5 mm), a make up gáz áram (1,0 l/min) és az Extract 1 (0 V) lencse beállításai különböztek.

A kísérleti elrendezés során 10 ng(Sn)/g koncentrációjú tesztoldatot egymás után tízszer injektáltam, és a ^{118}Sn , ^{119}Sn , ^{120}Sn és ^{124}Xe izotópokat egyidőben detektáltam. A mérés kiértékelése során az ón esetében a teljes ion áramot (TIC), míg a xenon jel esetén a TeEtT csúcs elúciója alatt mért ^{124}Xe -re kapott beütésszámot összegeztem.

A mérési eredményeket a **12. ábra** szemlélteti. Az ábrából kiolvasható, hogy az aktuális vizsgálati idő alatt, azonos mérési körülmények mellett a két elem (Sn és Xe) mérési jele között található összefüggés, mely az $R=0,9413$ regressziós együtthatóval jellemezhető. A jelenséget az is alátámasztja, hogy ha a mért Sn jelét a vele párhuzamosan mért Xe jelével (egyfajta belső standardként) korigáljuk, akkor az ón jelének szórása (RSD%) 10-ről 5-re csökken. A kísérlet alapján tehát elmondható, hogy a xenon alkalmas az ón jelének modellezésére az adott paraméterbeállítások mellett és akár drift korrekciós standardként is alkalmazható.



12. ábra Sn és Xe jelének regressziós vizsgálata 600 W plazmateljesítmény esetén, 1 % xenon tartalmú argongázt alkalmazva vivőgázként

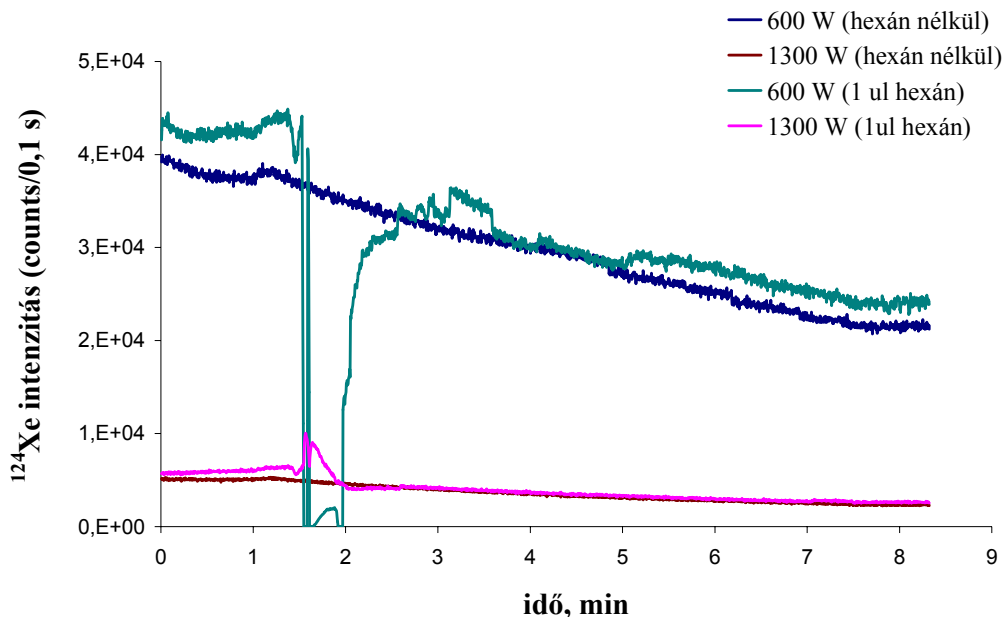
A fenti előkísérletet folytatva megvizsgáltam, hogy két szélső kicsatolt teljesítményérték esetén milyen a kialakult száraz plazma stabilitása gázkromatográfias mintabevitel alkalmazva.

Annak ellenére, hogy a porlasztásos mintabevitelhez hasonlítva a gázkromatográfias mintabevitel által kevesebb oldószer jut a plazmába, a plazmába jutó mennyiség mégis befolyással lehet annak stabilitására. Mivel az illékonyá tett butilezett ónkomponensek hexánban oldva kerülnek GC vizsgálatra (lásd 4.1.4. fejezet), megvizsgáltam a hexán száraz plazmára gyakorolt hatását. A kísérletek során két szélső plazmateljesítményt alkalmaztam: 600 W és 1300 W. A GC-ICPMS rendszer beállításai megegyeztek az előző kísérletben alkalmazott értékekkel.

Első lépésként, hexán injektálása nélkül, „üresen” indítottam el a mérést. Vivőgázként xenon tartalmú argon gázt alkalmaztam, mely lehetővé tette a ^{124}Xe izotóp (relatív gyakorisága

0,09 %) nyomon követését a GC-ICPMS mérés során. A **13. ábrán** látható, hogy a 600 W plazmateljesítménnyel mért ^{124}Xe jele egy nagyságrenddel nagyobb az 1300 W teljesítménnyel mért értéknél, a mért jel azonban zajosabbnak is bizonyult. Mindkét esetben a xenon jele 1 perc után monoton csökkenésnek indult. Ez azzal magyarázható, hogy a GC vivőgáz konstant áramlás helyett konstans nyomáson működik, és a GC hőmérséklet program 1 perc után kezdi felfűteni 30 °C/min sebességgel a kemencét, mely hatására a vivőgáz tágulni kezd.

Ezt követően a kísérletet 1 µl hexán injektálásával ismételt meg, mert a butilezett önkomponensek vizsgálatakor is ekkora az injektált mennyiség. A **13. ábrán** látható, hogy 1 µl hexán injektálásakor, 1300 W plazmateljesítmény mellett a ^{124}Xe jelében 1 és 2 perc között a jel jelentősen lecsökkent, ami rövid idő alatt regenerálódott, azonban 600 W plazmateljesítményt alkalmazva a hexán jelentős instabilitást okozott a ^{124}Xe jelében, és a plazma néhány másodpercre összeomlott. A ^{124}Xe jelét 600 W plazmateljesítmény mellett tovább monitorozva az tapasztalható, hogy a plazma — még az adott GC programmal vizsgált butil-ön komponensek elúciója előtt — kb. a harmadik perc után stabilizálódott.



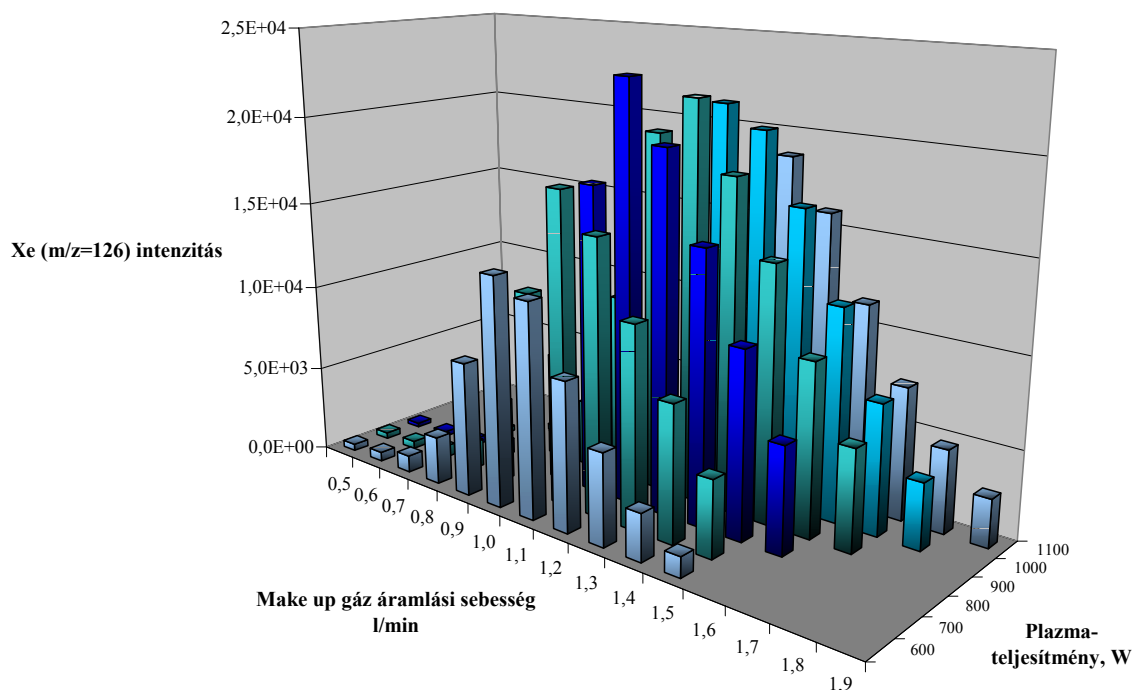
13. ábra A ^{124}Xe jelének változása hexán nélküli és 1 µl hexán GC-ICPMS mérés során, 600 W és 1300 W száraz plazma teljesítmény mellett vivőgázként 1 % Xe tartalmú Ar gázt használva

Az előkísérletek alátámasztják a xenon alkalmazásának további vizsgálatát, de arra is rámutatnak, hogy érdemes a száraz plazmás kapcsolt rendszer működési paramétereit tüzetesebb vizsgálatnak alávetni és optimalizálni.

5.1.2. Ionképződést befolyásoló tényezők (plazmateljesítmény és make up gáz áramlási sebesség) vizsgálata

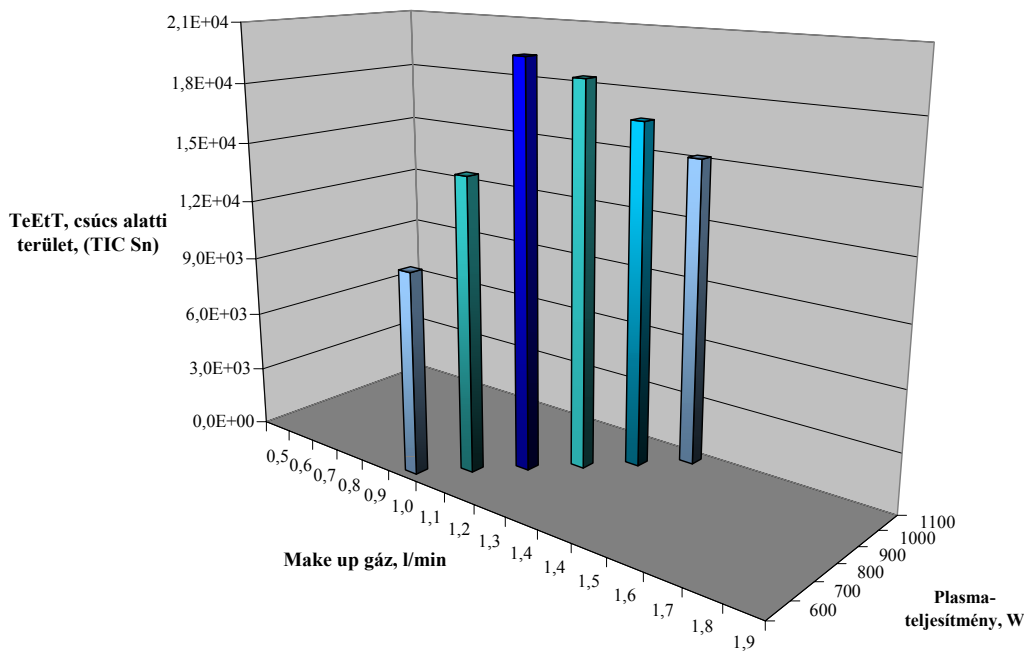
A GC-ICPMS kapcsolt rendszer működési paramétereinek optimalizálása során érdemes megvizsgálni az ionképződést befolyásoló paramétereket, úgymint a plazmateljesítményt (lásd előző fejezetek) és az interfészben az inert kapilláris körül áramló, make up gáz áramlási sebességét, hiszen ezek nagy hatással vannak a jel/zaj viszony alakulására. Vizsgálataim során azt tapasztaltam, hogy a plazmateljesítmény és a make up gáz áramlási sebessége egymással kapcsolatban álló paraméterek. Ha bármelyik paramétert megváltoztatjuk a másikat is módosítani kell, hogy újra az optimális működési beállításhoz jussunk. Annak érdekében, hogy megtaláljam a két paraméter egymástól függő abszolút optimumát, a következő kísérleti elrendezést alkalmaztam: a plazmateljesítményt 600 és 1100 W között, míg a make up gáz áramlási sebességét 0,5 és 1,9 l/min között változtattam és az egyes értékpároknál megmértem a ^{126}Xe (relatív gyakoriság 0,09 %) jelét. Az így kapott ^{126}Xe intenzitás értékeket három dimenziós (3D) grafikonon ábrázoltam (**14. ábra**). A jel/zaj viszony alakulását a háttér folyamatos monitorozásával követtem nyomon. Az $m/z=8$ és az $m/z=210$ tömegszámokon 0-1 közötti beütésszámokat mértem a kísérletek ideje alatt.

A **14. ábráról** leolvasható a ^{126}Xe legnagyobb jelénél beállított működési paraméterek



14. ábra ^{126}Xe intenzitásának változása a plazmateljesítmény és a make up gáz áramlási sebességének függvényében (mintabeviteli mélység $z=7$ mm)

abszolút optimuma: 800 W plazmateljesítmény és 1,2 l/min make up gáz áramlási sebesség. Az ábráról az is leolvasható, hogy minden egyes plazmateljesítmény esetén fennáll egy „lokális optimum”, ahol a ^{126}Xe jele maximumot mutat. Az is megfigyelhető, hogy a kis plazmateljesítménytől a nagyobb érték felé haladva egyre nő az optimumhoz tartozó make up gáz áramlási sebesség (pl. 600 W-1,0 l/min, 700 W-1,1 l/min, 800 W-1,2 l/min, stb). Ez valószínűleg azzal magyarázható, hogy a teljesítmény növelésével a száraz plazma egyre jobban felmelegszik és a benne lejátszódó ionizációs folyamatok megváltoznak. A megnövekedett make up gáz mennyiség az, amely megvédi a plazmát túlzott felmelegedéstől és optimális ionizációs feltételt biztosít a plazmában [Montaser et al. 1987]. Az általam tapasztalt abszolút optimum eltér annak a — tengeri minták mérése során (5.2. fejezet) alkalmazott — GC-ICPMS kapcsolt rendszernek a működési paramétereitől (**6. táblázat**), melyet Ruiz Encinar és munkatársai optimalizáltak [Ruiz Encinar et al. 2000]. Ennek az az oka, hogy az említett kutatók az ionképződést befolyásoló paramétereket nedves plazma alkalmazásával határozták meg. Ily módon, az ismert plazmadiagnosztikai kutatásoknak megfelelően (lásd 2.2.3. fejezet), eltérő optimumértéket állapítottak meg a kicsatolt plazmateljesítményre és make up gázra vonatkozóan.



15. ábra Ón jelének változása az egyes lokális optimum beállításoknál injektált 1 μl TeEtT tesztoldat mérése során (mintabeviteli mélység $z=7$ mm)

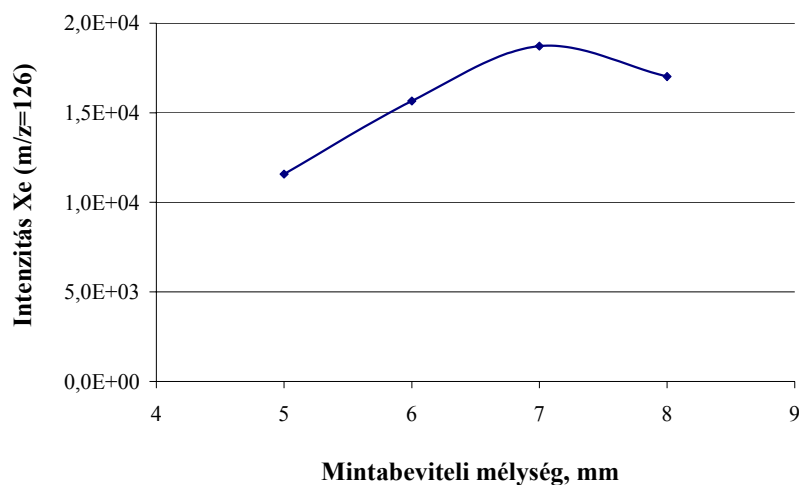
A továbbiakban megvizsgáltam, hogy a xenon jel segítségével megállapított optimális ionképződési paraméterek alkalmazhatók-e optimális paraméterként derivatizált butil-ón komponensek vizsgálata során. Ennek ellenőrzésére a fentiekben említett tetraetil-ón 100 ng(Sn)/g koncentrációjú oldatát használtam. Az egyes plazmateljesítményekhez tartozó lokális optimumok

beállításainál 1 µl TeEtT oldatot injektáltam és a kromatogramokban integráltam a csúcsa alatti területet (TIC). A **15. ábrán** látható, hogy legnagyobb csúcs alatti terület értékek ez esetben is a Xe jel által meghatározott abszolút optimum beállításoknál voltak mérhetőek. Az xenonnal végzett előkísérlet alapján tehát bebizonyosodott, hogy a xenon alkalmas a maximális ón jelet szolgáltató ionképződési paraméterek optimumának meghatározására.

5.1.3. Ionbevitt befolyásoló tényezők (mintabeviteli mélység és az ion lencsék)

A GC-ICPMS kapcsolt rendszerben ionbevitt befolyásoló tényezők között szerepel a mintabeviteli mélység és az ion lencsék. A **14. ábrán** bemutatott vizsgálatot 7 mm mintabeviteli mélységet alkalmazva végeztem el, de az optimum paraméterek alakulását megvizsgáltam 5 és 6 mm mintabeviteli mélység mellett is. A vizsgálatok eredményeképpen ugyanazon lokális és abszolút optimum értékekhez jutottam (800 W és 1,2 l/min), de az abszolút (és lokális) optimum beállításoknál mérhető Xe intenzitás minden esetben kisebbnek adódott: 5 mm esetén a ^{126}Xe izotópra kapott beütésszám (0,1 s integrációs idő esetén) 1,4E+04, míg 6 mm esetén ez az érték 1,6E+04 az abszolút optimumon mérve.

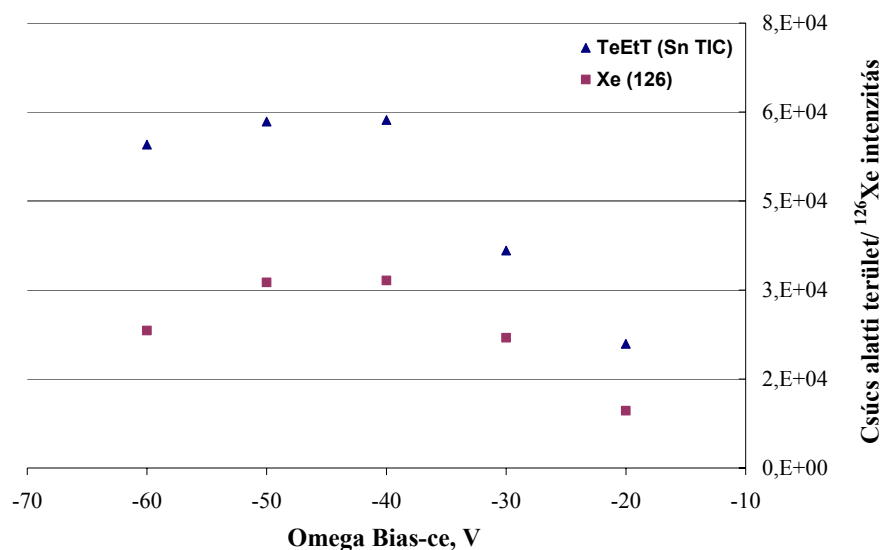
Az említett kísérlet mellett az abszolút optimum értékekhez tartozó mintabeviteli mélység optimumát külön is megvizsgáltam. Az abszolút optimum értékeket (800 W és 1,2 l/min) rögzítettem, és milliméterenként változtattam a mintabeviteli mélységet, miközben a ^{126}Xe jelének alakulását vizsgáltam. A xenon jelére kapott maximális jelintenzitást szintén 7 mm mintabeviteli mélységnél mértem (**16. ábra**). Ezt az értéket rögzítettem és alkalmaztam további méréseim során (**7. táblázat**).



16. ábra ^{126}Xe jel változása a mintabeviteli mélység függvényében, optimális plazmateljesítmény (800 W) és make up gáz áramlási sebesség (1,2 l/min) mellett

A másik, ionbevitt befolyásoló tényező az ionoptika. Feladata, hogy a meghatározandó elemek maximális számú ionjait az interfész régióból az analizátorba szállítja úgy, hogy koherens ionnyalábot képezzen, miközben a háttérrel alacsonyan tartja. Az Agilent 7500ce ICPMS (sampler és skimmer kónuszok mögötti) vákuumban elhelyezett lencsái közül az Extract 1 és Extract 2 azok, amelyek ionokat extrahálnak a plazmából. Az extrakció hatékonysága függ a lencsére adott feszültségtől. Vizsgálataim során, ún. „Hard extraction” technika alkalmazásával (amikor az extrakciós potenciál nagyon negatív) ötszörös ^{126}Xe jel/zaj növekedést tapasztaltam a „Soft extraction” (kissé negatív vagy kissé pozitív feszültség) beállításhoz képest. Ennek megfelelően, az optimum beállításokat -180 V (Extract 1) és -168 V (Extract 2) értékekben állapítottam meg.

Az ICPMS ionlencsái közül az lencse is nagyban befolyásolja a mért jel intenzitását. Az Omega Bias-ce a lencserendszerben off-axis módon helyezkedik el, ezáltal az ionnyalábot görbült pályára kényszeríti, így eliminálja a zavaró, elektromosan semleges részecskéket az ionnyalábból. Az Omega Bias-ce lencsére kapcsolt optimális feszültséget a Xe és az Sn jelének vizsgálatával állapítottam meg. Az Omega Bias-ce lencsére kapcsolt feszültséget 10 V -ként változtattam. Minden értéknél $1\ \mu\text{l}$ TeEtT teszt oldatot injektáltam és párhuzamosan mértem az ón (TIC) és a ^{126}Xe jelét ($0,1\text{ s}$). Az előzőkhez hasonlóan a TeEtT csúcs alatti területét integráltam, és a kromatogramm lefutása alatt a Xe jelére kapott beütésszámokat összegeztem. Az eredményeket a **17. ábra** szemlélteti.



17. ábra Xe és Sn jelének változása Omega Bias-ce lencse feszültségének változtatásával száraz plazma körülmények között (600 W és $1,2\text{ l/min}$)

Az Omega Bias-ce lencsére kapcsolt optimum feszültségérték -40 V , mely jelentősen eltér a nedves plazmára ajánlott beállítási értéktől [Agilent_2 2005].

Megvizsgáltam a GC-t az ICPMS-sel összekötő fűthető interfész (**10. ábra**) hőmérsékletének komponensekre gyakorolt hatását is. Mivel az alkalmazott GC hőmérsékletprogram végén a kemence 250 °C-ra fűt fel, az interfész egységeinek (transfer line és injektor) hőmérsékletét is erre a hőmérsékletre érdemes állítani, hogy ne következessen be az eluálódó komponensek kondenzációja. Kísérletemben az injektor hőmérsékletét 250 °C-on tartva a transfer line hőmérsékletét 280 °C –tól 250 °C-ig haladva 10 °C-ként változtattam, és minden beállítás mellett 1 µl TeEtT teszt oldatot injektáltam. A TeEtT jelére kapott adatokból kiderül, hogy nincs szignifikáns különbség az egyes beállításoknál mért jel intenzitásában és szórásában, így munkám során a transfer line és az injektor hőmérsékletét azonos módon 250 °C-ban állapítottam meg (**7. táblázat**).

A szárazplazmás GC-ICPMS kapcsolt rendszer főbb működési paramétereinek optimalizálását követően leellenőriztem az előkísérletekben tapasztalt plazma-instabilitást az abszolút optimumok beállítása mellett. Tapasztalataim szerint, 1 µl TeEtT teszt oldat injektálásakor a plazma instabilitás minden esetben visszaszorult (a plazma robosztusabbá vált), a jelben fellépő instabilitás nem volt zavaró hatással a mérendő komponensre.

5.1.4. Konklúzió

Az 5.1-es fejezetben leírtak alapján elmondható, hogy a száraz plazma paraméterek különböznek a nedves plazma paraméterektől, ezért a legjellemzőbb működési paraméterek optimalizálására szükség van [Gallagher et al. 2003]. A stationer Xe jel megfelelőnek bizonyult a viszonylag kis teljesítményű, száraz plazmával működő GC-ICPMS paramétereinek optimalizálására, valamint jól alkalmazható driftkorrekciós standardként is óntartalmú komponensek vizsgálatokor.

Azt azonban érdemes megemlíteni, hogy nem ajánlott az 1 % Xe tartalmú Ar gázt vivőgázként alkalmazni TeEtT és butilezett ónkomponensek vizsgálatokor, mert a 100 % Ar vivőgáz által eluálódó komponensek jeléhez képest 60 %-os jelsuppressziót okoz. Ezért, vizsgálataim során, a xenonos argongázt vivőgázként csak az műszerparaméterek optimalizálásának idejére juttattam a rendszerbe, a mérések során 100 % argont alkalmaztam vivőgázként. A probléma kiküszöbölésére jó megoldás lehet még, ha a xenonos argont nem vivőgázként, hanem make up gázként juttatjuk a rendszerbe vagy ha az argon plazmagáz szennyezéseként jelen levő xenont monitorozzuk a mérés ideje alatt.

A kísérletek eredményeként megállapított optimális GC-ICPMS működési paramétereket a **7.táblázat** foglalja össze. Az édesvízi környezeti minták meghatározása során ezekkel a műszerbeállításokkal dolgoztam.

5.2. Butilezett ónvegyületek meghatározása környezeti mintákban

5.2.1. Spanyolországi tengeröblből származó minták vizsgálata

Doktoranduszi munkám során három hónapot töltöttem az észak-spanyolországi Oviedo Egyetem, Fizika és Analitika Tanszékén, ahol bekapcsolódtam az ott folyó butil-ón komponensekkel kapcsolatos kutatómunkába. Az akkori aktuális feladat a Spanyolország északi partján fekvő Castropol tengeröblben a butil-ón szennyezettség felmérése volt. Az öblben egy osztrigatenyésztés is működött, melyre veszélyt jelentett az öblben uralkodó esetleges butil-ón szennyezés (lásd 2.3.3.1. fejezet). Az öblben számtalan szennyezőforrás volt megtalálható, úgymint a halászhajó kikötő, a hobbihajó kikötő, a hajógyár és egy ott állomásozó katonai hajó (lásd **4. melléklet**), melyek a hajófestékekből kioldódó TBT (és annak bomlástermékei: MBT és DBT) környezetbe kerülésének és felhalmozódásának veszélyét vetítették elő.

A Castropoli tengeröblből állapotfelmérése során feladatom volt az öblben vízmintát és üledékmintát venni, valamint ezek és a castropoli osztrigatenyésztő vállalat által küldött biológiai minták butilezett-ón tartalmát megvizsgálni GC-ICPMS technikával, izotóphígítást alkalmazva. A munka eredményeit a Microchemical Journal angol nyelvű folyóirat 85/1 számában publikáltam [Uveges et al. 2007b].

5.2.1.1. A GC-ID-ICPMS módszer analitikai teljesítményjellemzői

A tengeri mintákat a 4.1.3.1. fejezetben leírtak szerint vételeztem, előkészítésüket a 4.1.4. fejezetben leírtak szerint, míg vizsgálatukat a 4.1.5.1. fejezetben ismertetett kapcsolt rendszerrel végeztem el.

Az izotóphígítással kombinált GC-ICPMS módszer jellemző kimutatási határát a módszer kidolgozói állapították meg. Szilárd környezeti minták (üledék és bióta) esetén a három butil-ón komponens kimutatási határa 0,1 ng Sn/g alatti [Rodríguez-González P. et al. 2005], [Rodríguez-González et al. 2004], míg tengervíz minták esetén a kimutatási határok 0,1 ng Sn/kg alatti értékek [Rodríguez-González et al. 2002].

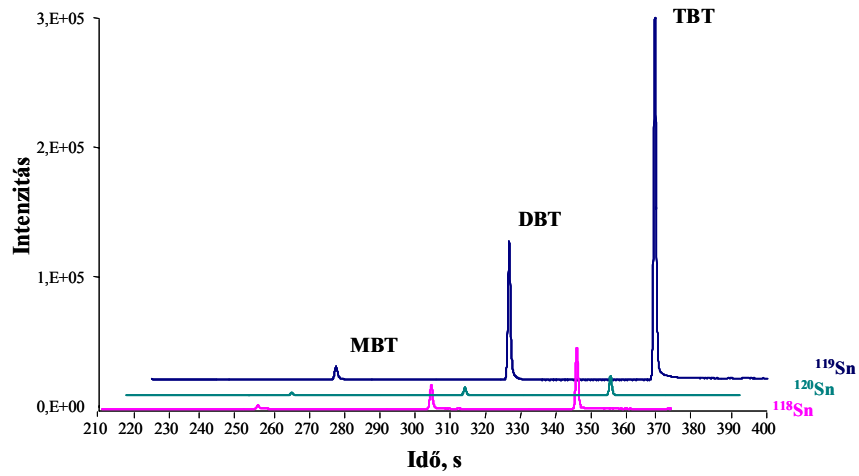
A mérés során tapasztalt izotóparányok precizitása 0,2-2 % (n=3) a csúcshintézetések függvényében.

A butil-ón komponenseket ng/l koncentrációban tartalmazó tengervíz minták háromszori mérése után az ismételtesség 3-5 (RSD)% között, míg szilárd minták esetén 0,8 és 5 (RSD)% között adódott.

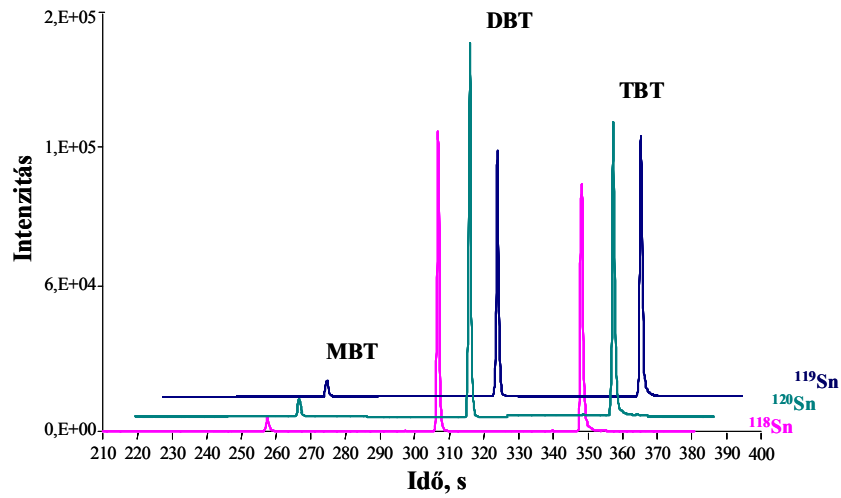
A ¹¹⁹Sn izotópjában dúsított MBT, DBT és TBT összetételű adalékot tartalmazó minták jellemző kromatogramjai a **18. ábrán** láthatók. Az **a)** kromatogram a 7-es számú tengervíz minta

(0,6 ngSn/kg MBT, 0,3 ngSn/kg DBT, 0,25 ngSn/kg TBT), a **b**) kromatogram az V számú üledék minta (32,5 ngSn/g MBT, 357 ngSn/g DBT, 303 ngSn/g TBT), míg a **c**) kromatogram az 1-es számú osztriga minta butil-ón komponenseinek elúcióját ábrázolja az ón különböző izotópjainak monitorozása során.

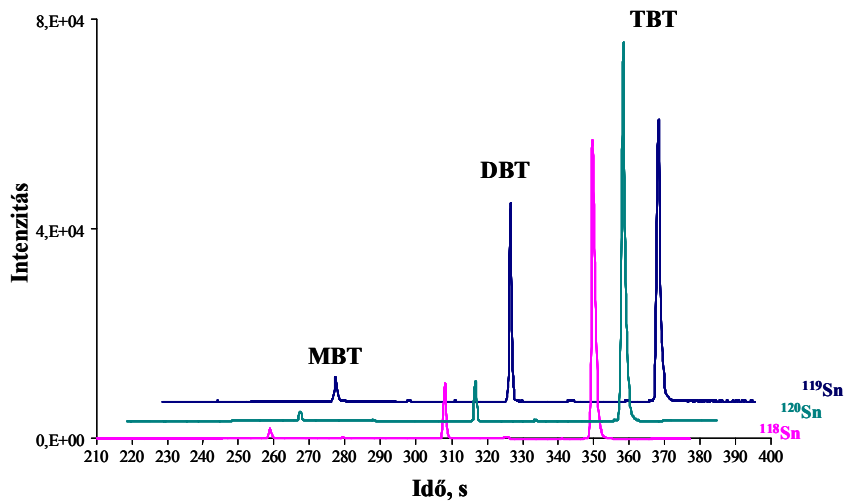
a)



b)



c)



18. ábra GC-ID-ICPMS kapcsolt rendszerrel vizsgált butil-ón komponensek (MBT, DBT és TBT) jellemző kromatogramjai tengervíz (a), tengeri üledék (b) és osztriga (c) mintákban (az egyes komponensek elúciója alatt mért ónizotópok jele egymástól eltolva látható a jobb láthatóság érdekében)

5.2.1.2. Mérések minőségbiztosítása

A módszer pontosságát vízminták esetén, hiteles anyagminta hiányában, visszanyerési vizsgálatokkal [Rodríguez-González et al. 2002], üledék minta esetén jártassági vizsgálatban való részvétellel [Sturgeon et al. 2003], biológiai minták esetén hiteles anyagminta vizsgálatával határozták meg [Rodríguez-González P. et al. 2005]. A módszer megfelelően pontosnak bizonyult mindhárom mátrix vizsgálatokor.

A detektor holtidejéből származó hiba sem volt befolyással a mérés pontosságára.

Az általam vizsgált mintákra kapott eredmények kiértékelése során az egyes specieszek koncentrációit minden esetben a **1. egyenlettel** számoltam ki, melyben a R_m arányt (118/119 vagy 120/119 izotópok aránya az adalékolt mintában) az izotópok mérése során kapott kromatogramok csúcs alatti területeinek arányaként határoztam meg. Az azonos mintaelőkészítésen átesett vakmintára kapott butil-ón koncentrációkat minden esetben kivontam a mintákban mért eredményekből.

A mérés során fellépő tömegdiszkrimináció kiküszöbölésére az ún. belső tömegtorzítási korrekciót alkalmaztam (**19. ábra**). A korrekció során ugyanabból az izotóphígított mintából két különböző izotóparányt ($R_{m1} = {}^{118}\text{Sn}/{}^{119}\text{Sn}$ és $R_{m2} = {}^{120}\text{Sn}/{}^{119}\text{Sn}$) határoztam meg és ezek segítségével a külön-külön kiszámolt butil-ón komponensek koncentrációit ($C_{118/119}$ és $C_{120/119}$) átlagoltam. A két eltérő izotóparánnyal számolt butil-ón koncentrációk átlaga már mentes a tömegdiszkriminációtól [Rodríguez-González et al. 2002].

$$\text{Koncentráció} = \frac{C_{118/119} + C_{120/119}}{2}$$

$\Delta M = +1$ $\Delta M = -1$

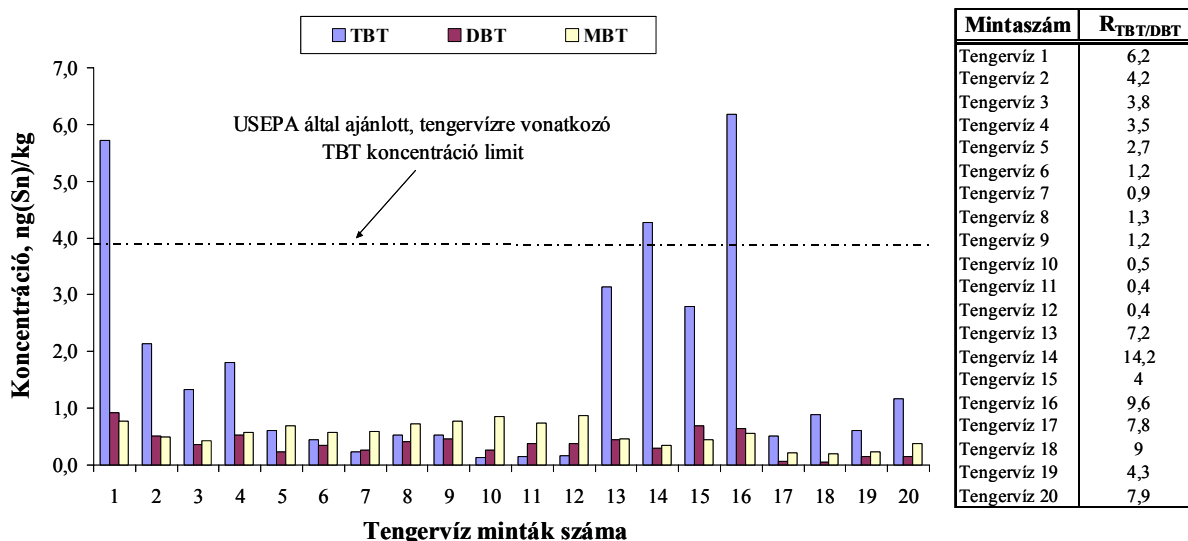
19. ábra A belső tömegtorzítási korrekció elvét magyarázó ábra ($C_{118/119}$, a ${}^{118/119}\text{Sn}$ arányból számolt ónmódsulatok koncentrációja; $C_{120/119}$, a ${}^{120/119}\text{Sn}$ arányból számolt ónmódsulatok koncentrációja; ΔM a merendő két izotóp közötti tömegkülönbség)

5.2.1.3. Butilezett ónkomponensek koncentrációja tengeri mintákban

Az előzőekben leírt módszert alkalmaztam a 4.1.3.1. fejezetben bemutatott minták butil-ón tartalmának meghatározására. Az izotóphígítási kalibrációhoz használt mintaelőkészítés a 4.1.4. fejezetben olvasható, míg a mérések során alkalmazott működési paraméterek a **6. táblázatban** vannak feltüntetve.

A Castropol-öbölből származó vízminták elemzése során kapott eredményeket a **20. ábra** mutatja be. A TBT koncentrációja a tengervíz mintákban 0,13 és 6,20 ng(Sn)/kg között, DBT koncentrációja 0,1 és 0,93 ng(Sn)/kg között, míg MBT koncentrációja 0,2 és 0,87 ng(Sn)/kg között adódott. A kis koncentráció értékek ellenére a TBT mennyisége négy esetben meghaladja a USEPA által ajánlott, tengeri élőlények nagy részére krónikus toxikus hatással bíró 3 ng(Sn)/kg értéket [USEPA 2003].

Az 1-es számú vízminta (5,72 ngSn/kg) a halászhajó kikötőből, míg a 13-as (3,2 ngSn/kg), 14-es (4,3 ngSn/kg) és 16-os (6,2 ngSn/kg) számú vízminták az öbölben állomásozó katonai hajó közvetlen környezetéből származnak (**4. melléklet**). A hajógyár közelében vett vízminták (3-11) butil-ón tartalma meglepően kicsinek bizonyult, melynek magyarázatára talán az szolgálhat, hogy a hajógyár az öböl bejáratához épült, ahol az állandó vízmozgás hatására, a gyártás során esetlegesen felhasznált és vízbe került, TBT hatóanyag állandóan hígul. Az osztrigapopulációra veszélyes — irodalmi adatok szerint alaktani elváltozásokat okozó 8,2 ng(Sn)/l — TBT mennyiséget a mért értékek egy esetben sem haladták meg. Mindezek ellenére, a tengervíz minták több, mint 75 %-ában 0,4 ng(Sn)/l koncentrációnál nagyobb TBT mennyiség volt mérhető.



20. ábra Castropol-öbölből származó tengervíz minták GC-ID-ICPMS módszerrel megállapított butil-ón tartalma, a USEPA által ajánlott TBT koncentráció limitet feltüntetve (szaggatott vonal); a táblázatban az egyes vízmintákban mért TBT és DBT koncentrációkból számolt $R_{TBT/DBT}$ arányok láthatók

Az eredmények alapján a $R_{TBT/DBT}$ arányt is kiszámoltam ami információt adhat a TBT bomlásáról az adott térségben (lásd a **20. ábrán** szereplő táblázatot). Általános vélekedés szerint, kis TBT/DBT arány előrehaladott TBT degradációt jelent, ami korábbi TBT szennyezéssel hozható összefüggésbe. Míg ha $R_{TBT/DBT}$ értéke nagy, valószínű, hogy viszonylag újkeletű a TBT szennyezés az adott területen [Michel et al. 2001]. Ahogy a **21. ábrán** is látható, a Castropol-

öbölből származó vízminták esetén ez az érték nagyrészt 2 és 6 közötti, ehhez képest a katonai hajó környezetéből vett vízminták $R_{TBT/DBT}$ értéke 7,2-14,2 közé emelkedik, ami „aktív” szennyezőforrás jelenlétét jelzi.

Az tengeri üledék és biológiai mintákban vizsgált butil-ón módosulatok mennyiségét a **9. táblázat** foglalja össze.

9. táblázat A Castropol-öbölből származó tengeri üledék és bióta mintákban GC-ID-ICPMS technikával mért butil-ón módosulatok szárazanyagra vonatkoztatott koncentrációja, feltüntetve a TBT/DBT arányt

Minta	TBT ng Sn/g	DBT ng Sn/g	MBT ng Sn/g	$R_{TBT/DBT}$
Üledék I	2,2	1,7	2,8	1,3
Üledék II	1,5	1,2	2,7	1,2
Üledék III	3,9	2,5	3,7	1,6
Üledék IV	0,9	0,3	3,2	3,8
Üledék V	303	357	32,5	0,8
Üledék VI	0,9	1,1	2,7	0,8
Üledék VII	0,6	0,1	0,9	4,1
Üledék VIII	1,5	0,8	2,3	1,9
Üledék IX	0,4	0,6	1,3	0,7
Üledék X	0,6	0,5	1,6	1,1
Osztriga 1	98,4	7,6	3,2	12,9
Osztriga 2	110	10,8	2,9	10,2
Osztriga 3	148	13,5	4,1	10,9
Osztriga 4	193	441	583	0,4
Osztriga 5	74,1	12,2	2,9	6,2
Tengeri sünn 1	23,4	2,8	5,7	8,7
Kék kagyló 1	52,8	20,2	13,2	2,6
Kék kagyló 2	96,1	25,7	8,7	3,7
Késkagyló 1	26,4	17,9	7,6	1,5
Késkagyló 2	22,5	30,1	22,2	0,7

Az üledék mintákban mért butil-ón komponensek koncentrációja jellemzően 0,5 és 4 ng(Sn)/g, míg biológiai mintákban 3 és 100 ng(Sn)/g közötti érték.

Az üledék mintákban az MBT koncentrációja a legtöbb esetben meghaladja a TBT és DBT koncentrációját, ami az ónmódosulatok, főleg a TBT, üledékben mutatott hosszú felezési idejét támasztja alá. A hosszú tartózkodási idő alatt a TBT — a butilcsoportok sorozatos elvesztése által — bomlásnak indul, a folyamat eredménye képpen DBT és MBT keletkezik (2.3.3.3. fejezet). A TBT/DBT arány kis értékei sem jelzik „friss” szennyezés jelenlétét. Az üledékminták közül az V. számú mintában volt az átlagnál több, mint 100-szor nagyobb mennyiségű TBT és DBT, valamint 10-szer nagyobb MBT mérhető. Ez a minta a Castropol-öböl forgalmas halászhajó kikötőjéből származott, ahol egymás mellett sorakoztak a halászhajók, halászcsonakok. A pontszerű szennyezés valószínűleg valamely hosszú ideje ott horgonyzó, TBT tartalmú festékekkel kezelt, halászcsonak jelenlétének köszönhető (**4. melléklet**).

A Castropol-öbölből származó négyféle, összesen 10 darab biológiai minta közül az osztriga mintákban jelentkezett a legnagyobb bioakkumuláció (jellemző TBT koncentráció 74 – 193 ng(Sn)/g). A legnagyobb butil-ón koncentráció a négyes számú osztriga mintában adódott, egyenként 193 ng(Sn)/g TBT, 441 ng(Sn)/g DBT és 583 ng(Sn)/g MBT. A többi biológiai mintához képest ebben a mintában volt a legkisebb a $R_{TBT/DBT}$ arány. A tengeri sünn, kék kagyló és késkagyló minták közül a kék kagyló mintákban volt a legnagyobb a TBT koncentrációja, kb. a többi érték kétszerese. A biológiai minták butil-ón koncentráció értékeiből számolt TBT/DBT arány különbözősége ($R_{TBT/DBT}=0,4-12,9$) valószínűleg az élőlények szervezetén belül lejátszódó metabolikus folyamatoknak köszönhető.

Összefoglalásképpen elmondható, hogy az öbölben található számos szennyezőforrás ellenére a Castropol-tengeröböl vizében kis butil-ón koncentráció tapasztalható a dagály ideje alatt, a kora nyári időszakban. Természetesen a mérési eredmények nem jellemzik az öböl környezetében mérhető butil-ón komponensek éves átlagkoncentrációit, de mindenképpen képet adnak az öböl aktuális állapotáról. Egy hasonló munka során, Rodríguez-González és munkatársai által 2002-ben vizsgált, szintén észak-spanyolországi tengeri öbölben, Gijón város kikötőinél és strandjainál végzett vízminőségi vizsgálatok lényegesen magasabb butil-ón koncentrációt határoztak meg a Castropol-öbölben tapasztaltakhoz képest [Rodríguez-González et al. 2002]. Méréseimet az említett kutatók munkája után kb. 3 évvel végeztem, így az általam mért kis koncentrációk akár a hajófestékek használatára vonatkozó szabályozások előnyös hatásának is tulajdoníthatók és természetesen az Eo folyó hígító hatásának. Mindezek ellenére, a tengervíz minták 20 %-nak TBT koncentrációja meghaladja a USEPA által ajánlott limitet, mely további aggodalomra ad okot. A castropoli üledékmintákban többnyire *ng/g* szintű butil-ón koncentráció mérhető, kivéve a halászkikötőből származó V. mintát, mely további pontszerű szennyezés jelenlétét sejteti. A biológiai minták a környezetükben (tengervízben, üledékben) tapasztalt butil-ón koncentráció többszörösét tartalmazzák, mely a butil-ón komponensek folyamatos jelenlétére utal a Castropol-öbölben. Az elmondottak alapján megállapítható, hogy a továbbiakban is szükség van a monitoring jellegű vizsgálatokra, főként a hajótól forgalmas vizek közelében.

5.2.2. Magyarországról származó édesvízi minták vizsgálata

Az Irodalmi bevezető 2.3. fejezetében leírtak alapján megállapítható, hogy az irodalomban kevesebb közlemény található édesvízi minták butil-ón komponenseinek vizsgálatával kapcsolatban, a sósvízi mintákhoz képest. Magyarországi édesvízi minták (víz, üledék, kagyló) butil-ón tartalmát, tudomásom szerint egyedül, a Duna-védelmi Nemzetközi Bizottság (ICPDR) által szervezett JDS projekt keretein belül vizsgálták először 2001-ben, majd 2007-ben. A butil-ón komponensek analízisét mindkét projekt alkalmával külföldi laboratóriumokban végezték el.

A következő fejezetben az általam vizsgált dunai édesvízi mintákban mért butil-ón komponensekre vonatkozó mérési módszert és eredményeket ismertetem. Az 5.1-es fejezetben bemutatott GC-ICPMS kapcsolt rendszer működési paramétereinek optimalásáról szóló eredményekről és az általam vizsgált dunai mintákban talált butil-ón komponensekről a Talanta című nemzetközi folyóirat 73-as számában számoltam be [Uveges et al. 2007a].

5.2.2.1. A GC-ID-ICPMS módszer analitikai teljesítményjellemzői

Munkám során a 4.1.3.2. fejezetben bemutatott édesvízi dunai mintákat vizsgáltam a 4.1.5.1. fejezetben leírt kapcsolt rendszerrel, izotóphígítást alkalmazva. A mintaelőkészítés a 4.1.4.2. és a 4.1.4.3. pontokban ismertetett módon történt.

A butil-ón komponensekre vonatkozó kimutatási határokat a vak jel szórásának háromszorosánál vett koncentrációban állapítottam meg. Az egyes komponensek kimutatási határai a következőképpen alakultak: 5,6 ng(Sn)/kg MBT, 6,6 ng(Sn)/kg DBT és 3,4 ng(Sn)/kg TBT. Az így kapott kimutatási értékek megfelelőnek bizonyultak szilárd minták (üledék és bióta) vizsgálatára.

Az izotóparányok precizitását a minták és a természetes izotópeloszlású butil-ón standardok háromszori mérésével állapítottam meg. Az így kapott relatív szórás minden esetben 1 % alatt volt.

Háromszor injektált édesvízi minták esetén a butil-ón komponensek mérési precizitása 1,4-4,3 (RSD)% között adódott.

A 7. táblázatban leírt gázkromatográfiás programot alkalmazva megvalósult az adalékolt kagyló és üledék mintákban vizsgált butil-ón komponensek hatékony elválasztása.

5.2.2.2. Mérések minőségbiztosítása

Kevés hiteles butil-ón koncentrációval rendelkező édesvízi anyagminta kapható kereskedelmi forgalomban, ráadásul ezek butil-ón tartalma meghaladja a környezetben tapasztalt koncentrációkat. Jelen munkában, az alkalmazott módszer pontosságát a BCR-646 (édesvízi üledék) és ERM-CE477 (kagyló) referenciaanyagok vizsgálatával határoztam meg, hiszen a rendelkezésre álló referenciaanyagok közül ezek állnak legközelebb a mérendő minta anyagához. A referenciaanyagok vizsgálata során a mintákkal megegyező mintaelőkészítési és mérési módszereket alkalmaztam. Az így kapott mérési eredményeket a **10. táblázat** foglalja össze, feltüntetve az egyes módosulatokra vonatkozó hiteles koncentrációkat is. Az adatokból kiderül, hogy a mérési eredmények — mindhárom butil-ón komponens esetében — jól illeszkednek a hiteles koncentráció-tartományokba.

10. táblázat Hitelesített butil-ón koncentrációval rendelkező anyagminták GC-ID-ICPMS vizsgálata során kapott eredmények (a hiteles koncentráció esetén a mérési bizonytalanság, az általam mért eredmények mellett a szórás van feltüntetve)

Minta	TBT ng Sn/g	DBT ng Sn/g	MBT ng Sn/g
ERM-CE477 (kagyló)			
Mérések átlaga (n=3)	1027 ± 41	790 ± 19	891 ± 17
Hiteles érték	1013 ± 192	785 ± 62	901 ± 82
BCR CRM 646 (üledék)			
Mérések átlaga (n=3)	366 ± 23	422 ± 7	200 ± 3
Hiteles érték	410 ± 69	394 ± 36	195 ± 18

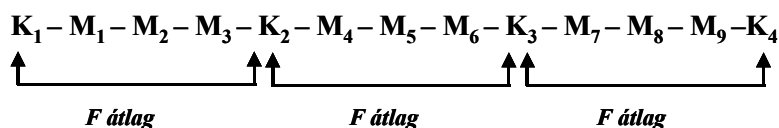
A módszer megfelelőségnek további bizonyítása érdekében kiszámoltam az ún. normalizált szórást (E_n) az „Európai Együttműködés a Laboratóriumok Akkreditációs Útmutatásáért” című segédlet (European Co-Operation for the Accreditation of Laboratories Guidance) [EA2/03 1996] és az ISO/IEC 43 [ISO/IEC_43 1997] alapján. Az E_n kiszámításához használt képlet a hiteles anyagminta referencia értékét és annak bizonytalanságát, valamint a mért érték átlagát és annak bizonytalanságát veszi figyelembe. A referencia értékek bizonytalansága a termék tanúsítványán szerepel. Az általam mért koncentráció értékek bizonytalanságát az átlaghoz tartozó szórás kétszeresében állapítottam meg ($2s$), melyhez 95 %-os konfidencia intervallum tartozik [EURACHEM/CETAC_Guide 2000]. Ezeket az értékeket a 7. *képlet*be helyettesíttem be:

$$E_n = \left| x_{lab} - x_{ref} \right| / \left(U_{lab}^2 + U_{ref}^2 \right)^{1/2}, \quad (7)$$

ahol x_{lab} a hiteles anyagmintában mért — adott módosulatra vonatkozó — átlagkoncentráció (ngSn/g), U_{lab} a hozzátartozó ($2s$ szerint számolt) bizonytalanság; míg x_{ref} az anyagmintában az adott módosulat hiteles koncentrációja (ngSn/g) és U_{ref} a hozzátartozó bizonytalanság. A fent említett útmutatóban leírtak alapján akkor minősíthető a mérési módszer megfelelőnek, ha az E_n -re kapott érték 1 alatti szám. Munkám során a GC-ID-ICPMS módszerrel vizsgált hiteles anyagmintákban meghatározott butil-ón módosulatokra kapott E_n értékek a következőképpen alakultak: a BCR CRM 646 üledék mintában az MBT, DBT és TBT módosulatokra kiszámolt E_n értékek 0,53, 0,72, 0,26, míg az ERM-CE 477 kagyló minta esetén ezek az értékek 0,07, 0,07, 0,11 adódtak. A felsorolt E_n értékek alapján a módszer megfelelőnek, a mért koncentrációk pedig pontosnak bizonyultak butil-ón módosulatok meghatározására az adott mátrixokból.

Az egyes módosulatok koncentrációját ez esetben is a **1. egyenlettel** számoltam ki, melyben a R_m arányt (118/119 vagy 120/119 izotópok aránya az adalékolt mintában) az izotópok mérése során kapott kromatogramok csúcs alatti területeinek arányaként határoztam meg. A mintákkal azonos módon előkészített vakmintára kapott butil-ón koncentrációkat minden esetben kivontam a mintákban mért eredményekből.

A mérés során fellépő tömegdiszkrimináció kiküszöbölésére az ún. külső tömegtorzítási korrekciót alkalmaztam (**21. ábra**). A módszer során az izotóphígított minta három párhuzamos injektálása előtt és után is természetes izotópeloszlású, azonos módosulatokat tartalmazó oldatot mértem meg (ún. szendvics elv). A természetes izotópeloszlású butil-ón komponensek keverékét tartalmazó oldat elkészítését a 4.1.2. fejezetben írom le.



21. ábra Külső tömegtorzítási korrekció elvét magyarázó ábra (K, természetes izotópeloszlású módosulatokat tartalmazó oldat; M, izotópeloszlásában módosított vizsgálandó minta; F a tömegtorzítási faktor)

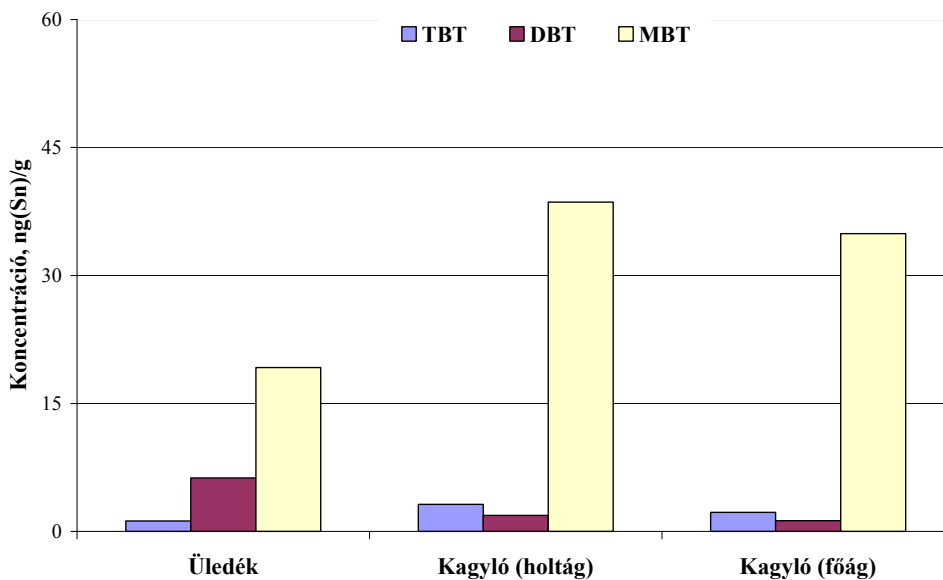
A természetes izotópeloszlású mintákban mért izotóparányokat (118/119, 120/119 és 120/118) az elméleti izotóparányhoz viszonyítva kiszámoltam a tömegdiszkriminációs faktort (F, **2. képlet**), majd ezek átlagát felhasználva, az **3. képlet** (lineáris formula) segítségével matematikai úton korrigáltam a mintákban mért ón izotóparányokat (R_m). Végül, a már tömegtorzítással korrigált R_m arányt ($R_{m1}=118/119$ vagy $R_{m2}=120/119$) helyettesítettem a **1. egyenletbe**, hogy megkapjam az egyes ónmódosulatok koncentrációját a mintában [Ruiz Encinar et al. 2000]. Irodalmi adatok bizonyítják, hogy nincs szignifikáns különbség belső és külső tömegtorzítási korrekció között, tehát bármelyik módszer jól alkalmazható a mérések során [Rodríguez-González et al. 2002].

5.2.2.3. Butilezett ónkomponensek koncentrációja édesvízi mintákban

Az édesvízi minták vizsgálatához használt GC-ID-ICPMS kapcsolt rendszer működési paramétereit a **7. táblázat** foglalja össze.

A dunai édesvízi üledék és kagyló mintákban mért butil-ón módosulatok eloszlását és koncentrációját a **22. ábra** szemlélteti. Az ónmódosulatok közül a monobutil-ón nagyobb koncentrációban volt mérhető mindhárom mintában. Ez, az üledék minta esetében, akár a TBT hosszú tartózkodási ideje alatt végbement bomlási folyamatnak is köszönhető, de jelentheti egy

közeli MBT forrás jelenlétét is. Az üledék $R_{TBT/DBT}=0,2$ értéke is az üledékben végbemenő bomlási folyamat elméletét támasztja alá.



22. ábra Édesvízi dunai minták GC-ID-ICPMS módszerrel megállapított butil-ón tartalma szárazanyagra vonatkoztatva (n=3)

Az általam vizsgált dunai üledék minta butil-ón tartalma beleesik a 2.3.3.5. fejezetben említett Duna-védelmi Nemzetközi Bizottság (ICPDR) által szervezett állapotfelmérés során, a magyarországi szakaszon vizsgált üledék mintákban mért butil-ón komponensek koncentrációtartományába (0-19 ng/g).

A kagyló mintákban mérhető MBT, DBT és TBT komponensek hasonló eloszlást mutatnak az üledékmintában tapasztaltakkal. A holtágból származó kagyló mintában kissé nagyobb koncentráció értékek mérhetők. Kevés publikáció jelenik meg az irodalomban édesvízi minták butil-ón tartalmáról. Az általam mért értékek jól egyeznek az irodalomban fellelhető [Yang et al. 2001] és a már említett JDS2 projekt keretein belül mért értékekkel (0-29 ngSn/g).

Az édesvízi minták vizsgálata során mért butil-ón komponensekre kapott koncentrációk nem reprezentatív eredmények, de alátámasztják további vizsgálatok szükségességét. A kísérlet során bebizonyosodott, hogy az 5.1. fejezetben bemutatott GC-ICPMS kapcsolt rendszer xenon jelével optimált működési paraméterei megfelelőek valódi minták vizsgálata során is.

5.3. Butilezett ónvegyületek stabilitásának vizsgálata

Az Oviedoi Egyetemen eltöltött idő alatt, a Castropol-öbölből származó minták vizsgálata mellett, egy másik ott folyó munkába is bekapcsolódtam. Az Oviedoi Egyetem részt vett a spanyol Tudományos és Oktatásügyi Minisztérium (Ministerio de Educación y Ciencia) által támogatott „Stabil izotópok és az izotóparány a kémiai mérésben” (El uso de isótopos estables y relaciones isotópicas en metrología química) című projektben. A projekt egyik célja, laboratóriumok közötti szerves-ón vegyületek meghatározására irányuló körvizsgálatok szervezése volt. Az egyetemre, ez esetben személyemre háruló feladatok között szerepelt a minták elkészítése, a minták összetételének hitelesítése izotóphígítás segítségével és a preparált minták stabilitásának vizsgálata.

Az általam elkészített és vizsgált, laboratóriumok közötti körelemzésben szereplő minták butil-ón összetételére vonatkozó eredmények a Spanyol Tömegspektrometriás Társaság 3. összejövetelén (3th Reunión de la Sociedad Española de Espectrometría de Masas) 2006-ban kerültek bemutatásra poszterelőadás formájában [Uveges et al. 2006].

5.3.1. Tesztminták készítése

A tesztminták készítéséhez a 4.1.2. fejezetben bemutatott butil-ón standardokból készült (ecetsav:metanol 3:1 arányú keverékében oldott) különböző koncentrációjú törzsoldatokat (181,6 ngSn/g TBT, 51,4 ngSn/g DBT és 51,9 ngSn/g MBT) használtam fel. Analitikai mérlegen, 500 ml-es üveg mérőlombikba megfelelő mennyiségeket pipettáztam az egyes törzsoldatokból, majd ecetsav:metanol 3:1 arányú keverékével a mérőlombikot jelre töltöttem. Az így kapott oldatot kézzel alaposan összeráztam, és a tartalmát 10 g-os beméréseket végezve 49 db barna üvegedénybe töltöttem.

Az így elkészült azonos butil-ón összetételű és koncentrációval rendelkező tesztoldatokat három csoportra osztottam: (1) az elkészítés napján, a kezdeti vizsgálatokban résztvevő véletlenszerűen kiválasztott 3 db mintára, (2) a hűtőben (4 °C) tárolt mintákra, és a (3) szobahőmérsékleten tárolt 9 db randomszerűen kiválasztott mintákra.

5.3.2. A tesztminták GC-ID-ICPMS vizsgálata

A tesztminták vizsgálatához a 4.1.5.1. fejezetben bemutatott kapcsolt rendszert alkalmaztam a **6. táblázat**ban leírt működési paraméterek beállítása mellett.

A tesztminták vizsgálata a következő módon történt: az első mérés alkalmával (a 49 db minta elkészítésének napján) a véletlenszerűen kiválasztott 3 db mintát három külön lépésben derivatizáltam, így minden kiválasztott mintához három derivatizált alminta tartozott (összesen 9 db derivatizált alminta). A kezdeti vizsgálat során minden almintát 3-szor injektáltam, így az első nap

(9*3) 27 db mérést végeztem a GC-ICPMS rendszerben (plusz a természetes izotópeloszlású minták mérése). A kezdeti vizsgálatot követő 24 nap során a hűtőben és a szobahőmérsékleten tárolt mintákból véletlenszerűen kiválasztott 3-3 db mintából készült derivatizált almintákat csak 1-szer mértem meg, mely minden alkalommal összesen 9 mérést eredményezett. A különböző módon tárolt minták stabilitását 24 napon keresztül követtem nyomon.

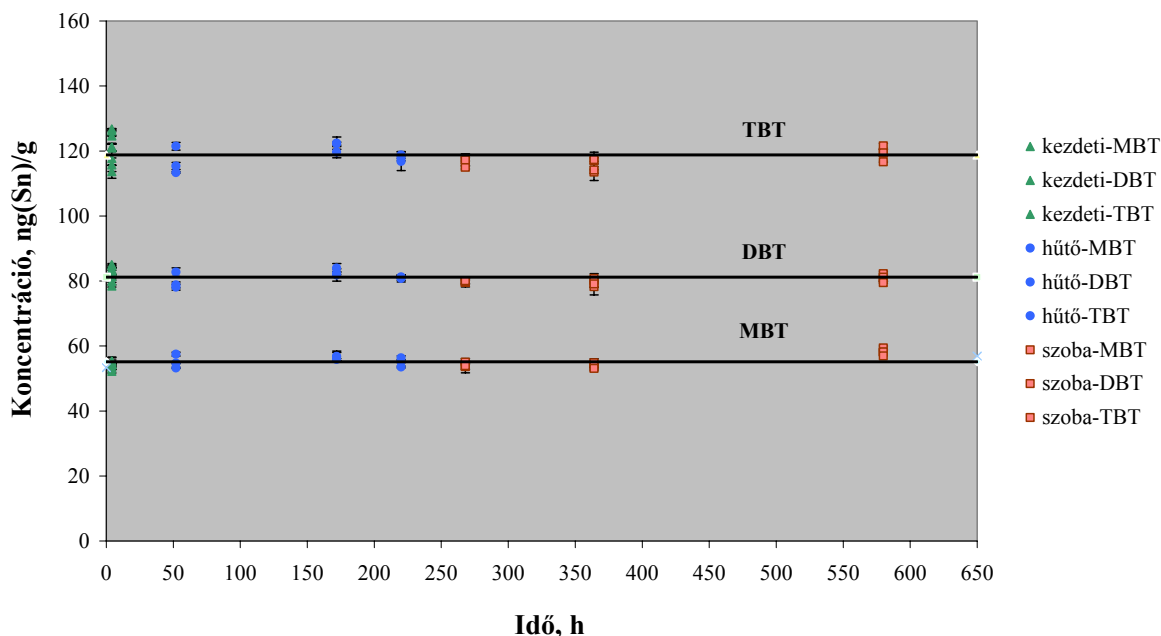
A butil-ón komponensek mennyiségi meghatározását ez esetben is izotóphígítással végeztem. Az izotóphígításhoz a 4.1.2. fejezetben bemutatott, ^{119}Sn izotópjában dúsított butil-ón vegyületeket tartalmazó adalékot használtam tízszeres (ecetsav:metanol 3:1 keverékével történő) hígításban. A minták derivatizációját — a környezeti szilárd mintákhoz hasonlóan (4.1.4. fejezet) — a következőképpen végeztem el: kb. 4 ml (pH~5) ecetsav pufferbe 200 μl mintát, 400 μl adalékot, 400 μl derivatizálószeret és a végén 1 ml hexánt pipettáztam. Az így kapott oldatot 10 percig kézzel ráztam, majd a hexán fázist 2 ml-es barna falú üvegedénybe pipettáztam, és a mérés idejéig fagyasztóban tároltam.

A GC-ICPMS mérés során fellépő tömegdiszkrimináció kiküszöbölésére, az 5.2.2.2. fejezetben leírtakhoz hasonlóan, az ún. külső tömegtorzítási korrekciót alkalmaztam. A módszer során az izotóphígított minta három párhuzamos injektálása előtt és után is természetes izotópeloszlású, azonos módosulatokat tartalmazó oldatot mértem meg az ún. szendvics elv alapján. A természetes izotópeloszlású butil-ón komponensek keverékét tartalmazó oldatot a 4.1.2. fejezetben leírtakkal azonos módon készítettem el, azzal a különbséggel, hogy a butil-ón komponensek koncentrációja a keverékben kb. 700 ng(Sn)/g volt. A természetes izotópeloszlású mintákban mért izotóparányokat (118/119, 120/119 és 120/118) az elméleti izotóparányhoz viszonyítva kiszámoltam a tömegdiszkriminációs faktort (F, **2. képlet**), majd ezek átlagát felhasználva, a **3. képlet** (lineáris formula) segítségével matematikai úton korrigáltam a mintákban mért (csúcs alatti területekből számolt) ón izotóparányokat (R_m). Végül, a mintákban meghatározott, tömegtorzítással korrigált R_m arányt ($R_{m1}=118/119$ vagy $R_{m2}=120/119$) behelyettesítettem a **1. egyenletbe**, hogy megkapjam az egyes ónmódosulatok koncentrációját a mintában.

5.3.3. Eredmények

A minták elkészítésének napján, a kezdeti vizsgálat során, a mintákon belül (az alminta 3 párhuzamos injektálásakor) mért butil-ón komponensek koncentrációjából számolt ismételhetőség 0,7-1,18 RSD%-nak, míg a minták közötti ismételhetőség 1,8-3,8 RSD%-nak adódott. Az azt követő 24 mérési nap eredményeiből a három komponensre számolt reprodukálhatóság 2,4-3,2 RSD%-nak adódott.

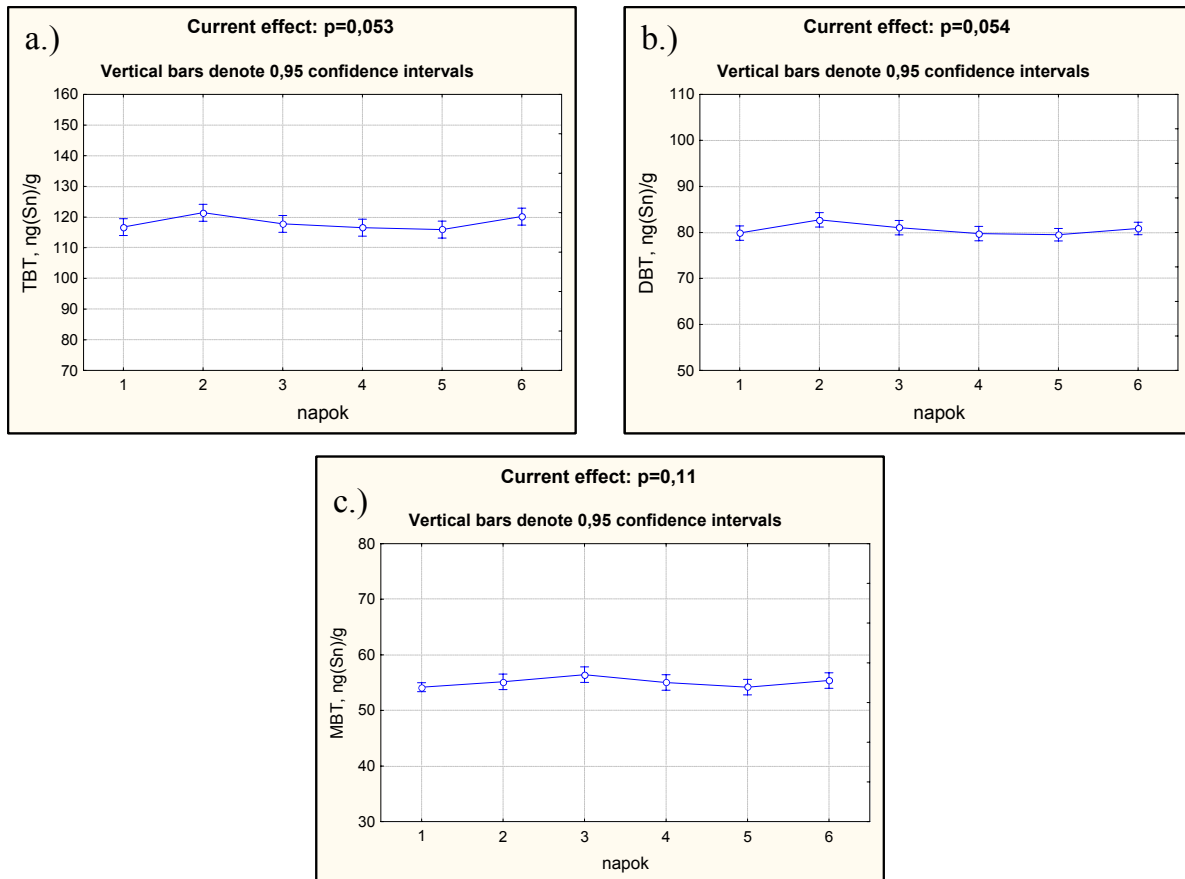
A 24 napos intervallumban vizsgált — véletlenszerűen kiválasztott — minták mérési eredményeit a **23. ábra** szemlélteti. A vízszintes vonalak az egyes butil-ón módosulatok 24 napon át tartó vizsgálata során kapott koncentrációk átlagait jelölik. Minden egyes mérési pont szórása fel van tüntetve az ábrán.



23. ábra Butil-ón komponensek 24 napon (576 h) át tartó stabilitásának vizsgálata szintetikus mintákban, GC-ID-ICPMS módszert alkalmazva

A 49 db minta elkészítésének napján vizsgált, véletlenszerűen kiválasztott három minta butil-ón tartalma közötti különbséget próbastatisztika segítségével vizsgáltam. Az alkalmazott próbastatisztika (Varianscia analízis) értéke 95 %-os valószínűségi szinten nagyobb, mint 0,05 (0,98), ami azt jelenti, hogy nincs szignifikáns különbség a három vizsgált minta butil-ón tartalma között.

A szobahőmérsékleten és hűtőben tárolt mintákból véletlenszerűen kiválasztott minták vizsgálata során, az egyes módosulatok mérésekor kapott koncentráció értékek azonos várható értékkel (és ahhoz tartozó azonos szórással) rendelkező eloszlásból származnak, ezáltal biztosan egy sokasághoz tartoznak. Az egyes napokon mért eredményeket varianciaanalízissel vizsgálva ($P > 0,05$) megállapítható, hogy a különböző napon mért butil-ón komponensek koncentrációértékei között nincs különbség (**24. ábra**).



24. ábra Szobahőmérsékleten és hűtőben tárolt, véletlenszerűen kiválasztott mintákban mért TBT (a.), DBT (b.) és MBT (c.) koncentrációk statisztikai kiértékelése Varianciaanalízissel

A **23. ábráról** az is leolvasható, hogy a butil-ón komponensek mind a hűtőben ($4\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on), mind a szobahőmérsékleten tárolt mintákban 24 napon keresztül stabilak maradtak. Növekvő vagy csökkenő tendencia a komponensek koncentrációértékeiben nem tapasztalható. A mérési eredmények alapján, a preparált mintákban az egyes komponensek koncentrációit a következő értékekben állapítottam meg [ng(Sn)/g]:

MBT: $55,1 \pm 1,7$

DBT: $81,2 \pm 1,9$

TBT: $118,8 \pm 3,7$

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

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

A Budapesti Corvinus Egyetem Alkalmazott Kémia Tanszéke és a Bécsei Agrártudományi Egyetem Analitikai Kémia Csoportja között évek óta folyik együttműködés. A közös kutatási munkák fő profilja az élelmiszerek, mezőgazdasági termékek eredetmeghatározása különböző analitikai technikák segítségével. Ily módon kapcsolódtam be az Analitikai Kémia Csoport keretein belül működő VIRIS Laboratórium spárga mintákon végzett stroncium izotóparány mérésel kapcsolatos kutatásaiba. Erre a feladatra már összeállított, on-line-FI-Sr/mátrixelválasztás-MC-ICPMS kapcsolt rendszer továbbfejlesztése volt a cél. A fejlesztés főbb szempontjai között szerepelt, hogy lecsökkenjen az analízisre fordított energia és idő, valamint hogy minél kevesebb mintát és oldószert használjunk fel vizsgálataink során.

A Bécsben töltött négy hónap alatt végzett munka eredményeiről a Journal of Analytical Atomic Spectrometry című nemzetközi tudományos folyóirat 23/2008-as számában számoltam be [Galler et al. 2008].

5.4.1. Az on-line-FI-Sr/mátrixelválasztás-MC-ICPMS kapcsolt rendszer továbbfejlesztése

A VIRIS Laboratóriumban kifejlesztett (továbbiakban „alaprendszer”-ként említett) kapcsolt rendszer szolgált alapul fejlesztéseinkhez. Az alaprendszer felépítéséről és működéséről Galler et al. publikációjában részletesen olvashatunk [Galler et al. 2007]. Munkám átláthatósága érdekében, röviden vázolom az alaprendszer felépítését ill. működését, majd ezt követően mutatom be az alaprendszeren véghezvitt technikai módosításokat és azokat a mérési eredményeket, melyeket a továbbfejlesztett rendszerrel végeztem.

5.4.1.1. Az „alaprendszer” bemutatása

Az alaprendszer fő építőkövei közé az áramló oldatos (FI) egység, a Sr specifikus kolonna és a MC-ICPMS detektor tartozik. Az alaprendszerben alkalmazott áramló oldatos egység 2 db, manuálisan működtetett 6-utas szelepből és egy perisztaltikus pumpából áll. A folyadékok áramoltatásához 0,3 mm belső átmérőjű PVC pumpacsöveket és azokhoz kapcsolt PTFE csöveket használnak. A stroncium mátrixtól történő elválasztását a 4.2.2. fejezetben bemutatott Sr specifikus gyantából házilag készített kolonnával végzik, melynek hossza kb. 35 mm, belső átmérője 2 mm, a töltet térfogata kb. 100 µl. A $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparány detektálásához a 4.2.5. fejezetben bemutatott MC-ICPMS-t alkalmazzák, melynek mintabeviteli egységéhez DSN 100 deszolvatáló rendszer van kapcsolva. Az alaprendszerrel a $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparányt vizsgálták Sr-ot (NIST SRM 987 izotóp referenciaanyagot) tartalmazó tesztoldatban, valamint két biológiai és hat geológiai mintában jó

eredménnyel ([Galler et al. 2007]). A manuálisan működtetett, on-line mátrixelválasztást megvalósító stroncium izotóparány mérés a **11. ábrán** bemutatott kapcsolási elv alapjául szolgált. A minták vizsgálatát megelőzően elvégezték néhány fontos működési paraméter optimalizálását, melyeket a fejlesztések során megtartottam illetve figyelembe vettem. Ezek közé tartozik a vivőfolyadék salétromsav koncentrációja (3 mol/l), a minta salétromsavkoncentrációja (6 mol/l) és a kolonna mosására fordított idő ill. a mosófolyadék áramlási sebessége. Az első két paraméter beállításával maximalizálhatjuk a kolonnára kötődő Sr mennyiségét, utóbbi segítségével pedig megfelelően alacsonyan tarthatjuk a kolonnára kötődő zavaró mátrixkomponensek mennyiségét.

5.4.1.2. Az „alaprendszer” automatizálása

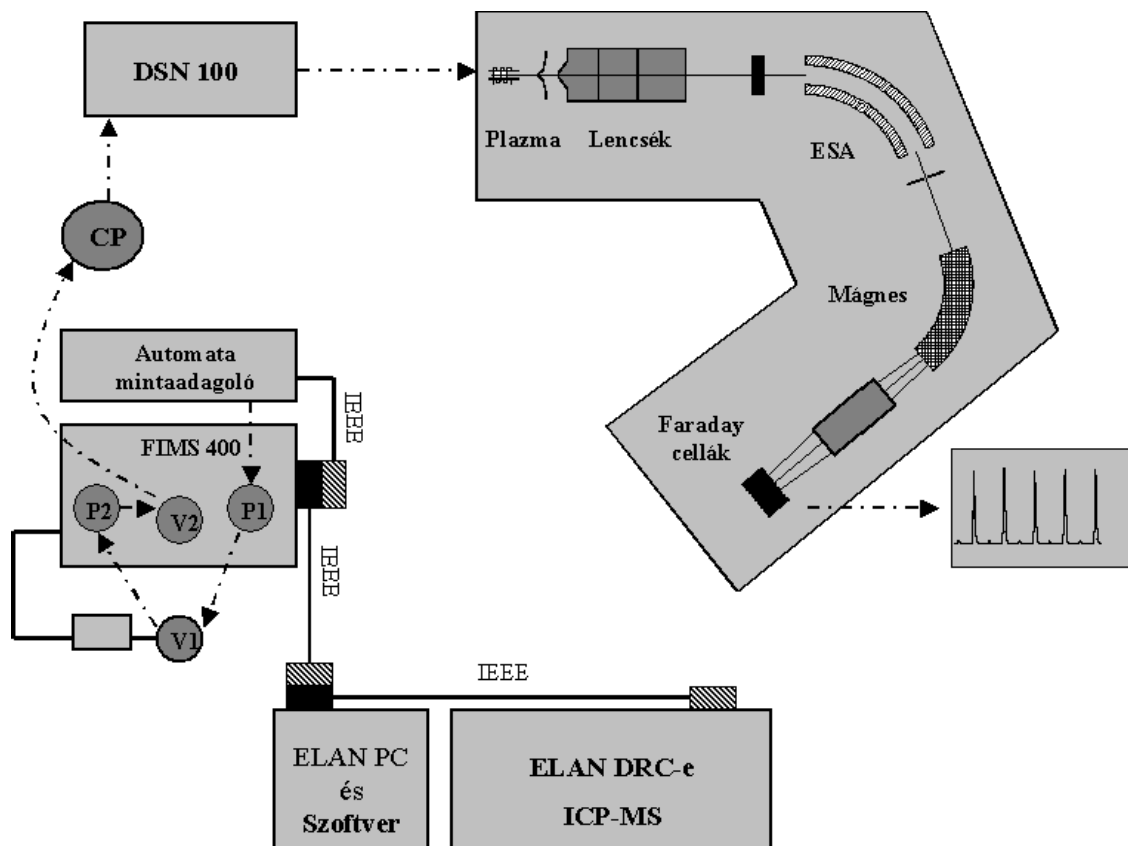
Az alaprendszer automatizáltságához vezető út első lépéseként — az alaprendszerben alkalmazott áramló oldatos egységként szolgáló, manuálisan működtetett — 2 db 6-utas szelepet és a perisztaltikus pumpát a 4.2.5. fejezetben bemutatott FIMS 400-as berendezésre cseréltem le. A FIMS 400 előnye — a 6-utas szelepekkel és a perisztaltikus pumpával szemben —, hogy automatikus mintaadagoló köthető hozzá és szabályozása szoftveres úton megvalósítható. Az alaprendszerben alkalmazott másik 6-utas szelepet egy 10-utas szeleppel váltottam ki, melyet egy kétpozíciós indítószerkezet szabályozott. Az előbb felsorolt egységek szoftveres vezérlését az Elan DRC-e ICPMS készülék szoftverének segítségével oldottam meg. Ily módon mérési szekvenciát készítettem, melyben programoztam az automata mintaadagoló működését, a pumpák működési sebességét, a szelepek megfelelő sorrendben történő átváltását. A szoftver a külső, FIMS 400-tól független kétpozíciós indítószerkezet vezérlését is végrehajtotta. Az előbbieken vázolt egységekből összeálló áramlóoldatos rendszer feladata a minta felszívása, mintahurokba juttatása, majd a kolonnára töltése és mosása volt (lásd **11./a,b** és **25. ábra**).

A Sr elúciójához használt eluens (víz) áramoltatásához egy független, folyamatosan működő (CP jelzésű) perisztaltikus pumpát használtam.

A kolonnáról eluálódó komponens a FI rendszert elhagyva a DSN 100 deszolvatáló rendszerbe áramlik, végül a MC-ICPMS készülékbe jut, ahol megtörténik a stroncium izotópok vizsgálata (lásd **11./c** és **25. ábra**). A **25. ábrán** az előbb felsorolt egységek sematikus rajza és kapcsolási sorrendje látható. A vastag, IEEE-jelzésű vonalak a kommunikációs kábeleket, míg a szaggatott vonalak a minta rendszeren belüli útját jelentik.

A bemutatott kapcsolt rendszer automatizáltnak tekinthető és mindenképpen kevesebb munkaerőfordítást igényel az alaprendszerhez képest. A kapcsolt rendszer teljes automatizáltsága azonban még várat magára. Míg a FI rendszer elemeinek vezérlése az Elan ICPMS szoftverével megoldott, addig az MC-ICPMS mérést manuálisan kell elindítani. Tapasztalataim szerint, a NU

Plasma ICPMS készülékben nehezen kivitelezhető egy másik rendszer által adott jel fogadása, így az ún. „távoli indítás” (triggering/remote start) megvalósítása.



25. ábra Az alaprendszer továbbfejlesztéséből létrejött automatizált FI-Sr/matrixelválasztás-MC-ICPMS kapcsolt rendszer sematikus rajza (P1 és P2 a FIMS 400 készülék perisztaltikus pumpái és V2 a hozzátartozó 6-utas szelep; V1 a kétpozíciós indítószervezettel szabályozott, FIMS 400-tól független 10-utas szelep; CP a folyamatosan működő perisztaltikus pumpa)

5.4.1.3. Az automatizált mérőrendszer tesztelése

Az így összeállított automatizált rendszeren a 6 M salétromsav tartalmú SRM 987 izotóp referenciaanyag 125 ng(Sr)/g koncentrációjú oldatával próbaméréseket végeztem. A próbamérések célja a rendszerbe épített új egységek összehangolt működésének, és a beprogramozott mérési szekvencia helyességének ellenőrzése volt. A vizsgálat során alkalmazott FI rendszer működési paraméterei megegyeztek az alaprendszerével, amit a **11. táblázat**ban részletesen is bemutatok. A

DSN 100 deszolvatációs porlasztó és a MC-ICPMS készülékek beállításai megegyeznek a **8. táblázat**ban leírtakkal.

A próbamérésekhez az előbb említett Sr tartalmú oldatot és egy vak mintát (6 M HNO₃) egymás után felváltva ötször mértem meg. A mérés során az m/z=88, 87, 86, 85 izotópokat monitoroztam, melyek időbeli intenzitásváltozása a **26. ábrán** látható. A vizsgálat során ötször mért tesztminta ⁸⁸Sr, ⁸⁷Sr, ⁸⁶Sr csúcsai kromatográfiás görbealakot vesznek fel. A ⁸⁸Sr izotóp csúcs alatti területe alapján számolt ismételtelhetőség 2,3 (RSD)%, míg a ⁸⁷Sr és ⁸⁶Sr csúcsokból pont/pont alapján számolt ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr izotóparányok külső mérési precizitása 0,03 (RSD)% (n=5) volt. A ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr izotóparányok mérési precizitásának kiszámítását a 5.4.2.2. fejezetben mutatom be részletesen.

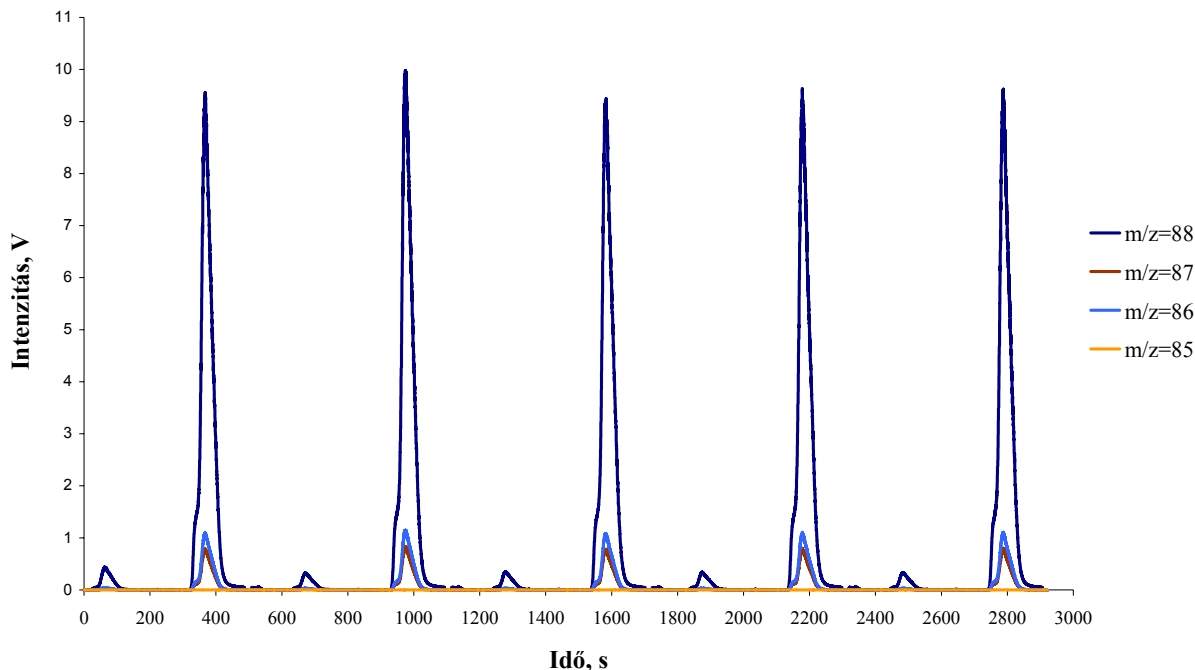
11.táblázat A próbamérések során alkalmazott automatizált FI-Sr/mátrixelválasztás-MC-ICPMS kapcsolt rendszer Sr-specifikus kolonnára és FI rendszerre vonatkozó – az alapmódszerrel megegyező – működési paraméterei

Sr-specifikus extrakciós kolonna	
Töltet	XAD-7 hordozó gyanta
Aktív felület	oktanolban oldott koronaéter
Részecske átmérő	100-150 μm
Kolonna átmérő	2 mm
Kolonna hossza	35 mm
Kolonna térfogata	~100 μl
FI rendszer	
Mintahurok térfogata	500 μl
Vivőfolyadék (P2)	3 M HNO ₃
Eluens (CP)	H ₂ O
A mintaoldat savtartalma	6 M HNO ₃
A kolonnára töltés és a mosás áramlási sebessége (P2)	800 μl/min
Elúciós áramlási sebesség (CP)	600 μl/min
A kolonnára töltési és a mosási idő (P2)	4 min

A mérési eredmények azt mutatják, hogy az SRM 987 izotóp referenciaminta kis rubídium tartalmának és a Sr specifikus gyantával töltött kolonna mátrixelválasztás hatásának következtében a sárgák vonallal jelölt ⁸⁵Rb (melynek relatív gyakorisága 72,17 %) elhanyagolható mértékben van jelen az adott tesztmintában. A ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr izotóparányok átlaga 0,71035±0,00021 (n=5), mely jól illeszkedik a hiteles tartományba, szintén azt támasztja alá, hogy a mátrixhatás nem befolyásolja mérés pontosságát. Az adott beállítások mellett a Sr tartalmú tesztminta érzékeny detektálása valósul meg, és a beprogramozott szekvenciát alkalmazva az egymás után mért minták Sr csúcsai megfelelő módon elkülönülnek egymástól.

Közelebbről szemlélve a Sr görbét a csúcs bal oldalán kisebb „vállasodás” látható, mely a minta és a vivőfolyadék salétromsav koncentrációja közötti nagy különbségnek tulajdonítható, a jelenség azonban nem befolyásolja a $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparány mérést.

A próbamérések során vizsgált 10 db minta analíziséhez 48 percre volt szükség, ami mintánként kb. 5 perces mérési időt jelent.



26.ábra SRM 987 izotóp referenciaanyagból készített, 6 M HNO₃ tartalmú Sr tesztminta és azonos savtartalmú vak minta egymást követő sorrendben történő öt párhuzamos mérése az adott izotópok monitorozása mellett

5.4.1.4. Méretcsökkentés

A fejlesztés célja a kapcsolt rendszer automatizálásán túl kisebb minta- és oldószerves felhasználás volt. Ennek oka, hogy azok a minták, melyekben Sr izotóparány meghatározást végeznek, ritkák és értékesek. Ilyenek pl. a régészeti leletek, geológiai minták vagy halak fülkövecskéi, stb.

A speciális Sr specifikus kolonntöltetet előállító Eichrom (Triskem) cég által kiállított specifikáció szerint a töltet maximum stroncium megkötő kapacitása 21 mg, 2 ml töltetre számolva. A **11. táblázatban** bemutatott — Galler et al. által és az általam elvégzett próbamérések során alkalmazott — kolonnára tölthető minta maximális Sr koncentrációja 2,1 g/l, 500 µl mintahurkot alkalmazva. Valódi minták Sr tartalma ennél az értéknél nagyságrendekkel kisebb, így az

előzőekben használt 500 µl mintahurkot 100 µl-re, míg a kolonna méreteit a **12. táblázat**ban olvasható értékekre változtattam. Kísérleteimben az A és B jelű kolonnákkal dolgoztam, melyek maximális kapacitása a 100 µl mintahurok alkalmazása esetén egyenként 1,2 g(Sr)/l és 1,05 g(Sr)/l.

Az alaprendszerre vonatkozó optimális áramlási sebességeket és mosási követelményeket az új mérettel rendelkező eszközökre is átültettem. Az alaprendszerben alkalmazott, a **11. táblázat**ban bemutatott paraméterekkel rendelkező kolonnára megállapított 600 µl/min optimális eluens áramlási sebességet a kisebb méretekkel rendelkező kolonnára a következő képlettel számoltam át:

$$F_2 = (dc_2/dc_1)^2 \cdot F_1 \quad (8)$$

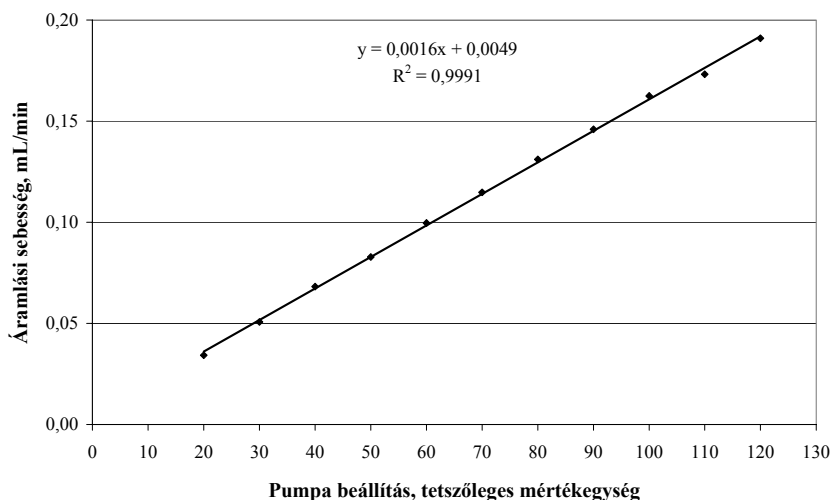
ahol F_2 az áramlási sebesség az új méretű kolonnában, dc_2 az új kolonna átmérője (1 mm), míg F_1 az áramlási sebesség az eredeti kolonnában (600 µl/min), dc_1 az eredeti kolonna átmérője (2 mm). A megadott értékeket a képletbe helyettesítve az új optimális elúciós áramlási sebesség $F_2=100$ µl/min. A kolonna feltöltési és mosási sebességet (800 µl/min) arányosan csökkentettem (170 µl/min), ezért az optimális mosási idő 4 perc maradt (lásd **12. táblázat** A-jelű kolonna). A B-jelű kolonna méreteivel kiszámolt új áramlási sebesség 38 µl/min-nek adódott, mely kis érték az FI rendszerben (adott pumpacsövekkel) működő pumpák alsó működési tartományába esik, ezért bizonytalanul alkalmazható, és a mérési időt is nagyon megnöveli. Így a B-jelű kolonna alkalmazása során is az A-jelűre kiszámolt működési paraméterekkel dolgoztam (**12. táblázat**).

12. táblázat A FI-Sr/mátrixelválasztás-MC-ICPMS rendszerben mátrixelválasztásra használt két új kolonna méretei és a hozzájuk tartozó optimális FI működési paraméterek

Sr-specifikus extrakciós colonna	A	B
Kolonna átmérő	1 mm	0,5 mm
Kolonna hossza	50 mm	50 mm
Kolonna térfogata	~40 µl	~10µl
FI rendszer		
Mintahurok térfogata	100 µl	u.a.
A kolonnára töltés és a mosás áramlási sebessége (P2)	170 µl/min	u.a.
Elúciós áramlási sebesség (CP)	100 µl/min	u.a.
A kolonnára töltési és a mosási idő (P2)	4 min	u.a.

A megváltozott optimális áramlási sebességek miatt az addig alkalmazott 0,3 mm átmérőjű pumpacsöveket kisebb átmérőjű pumpacsövekre kellett cserélni. Ennek következtében, a FIMS 400 rendszer P1 és P2 pumpáit, valamint a CP jelű perisztaltikus pumpát is kalibrálni kellett az új, 0,19 mm átmérőjű pumpacsövekkel. A kalibrációt úgy végeztem el, hogy a tetszőleges mértékegységű, 20-120-ig terjedő pumpabeállítási skálán tízesével haladva megmértem az egyenlő idő alatt szállított mintamennyiséget. Majd az adott pumpabeállítás függvényében ábrázoltam a mért mintamennyiséget, így láthatóvá vált, hogy mely tetszőleges pumpabeállításhoz milyen áramlási sebesség tartozik. Az így összeállt kalibrációs görbéről leolvasható, hogy a CP pumpát a

60-as értékre kell állítani, hogy az optimális 0,1 ml/min áramlási sebességhez jussak (lásd **27. ábra**). Az ábráról az is leolvasható, hogy a B-jelű kolonnára kiszámolt 38 $\mu\text{l}/\text{min}$ (0,038 ml/min) optimális eluens áramlási sebesség beállítása valóban nehézséget okozna.



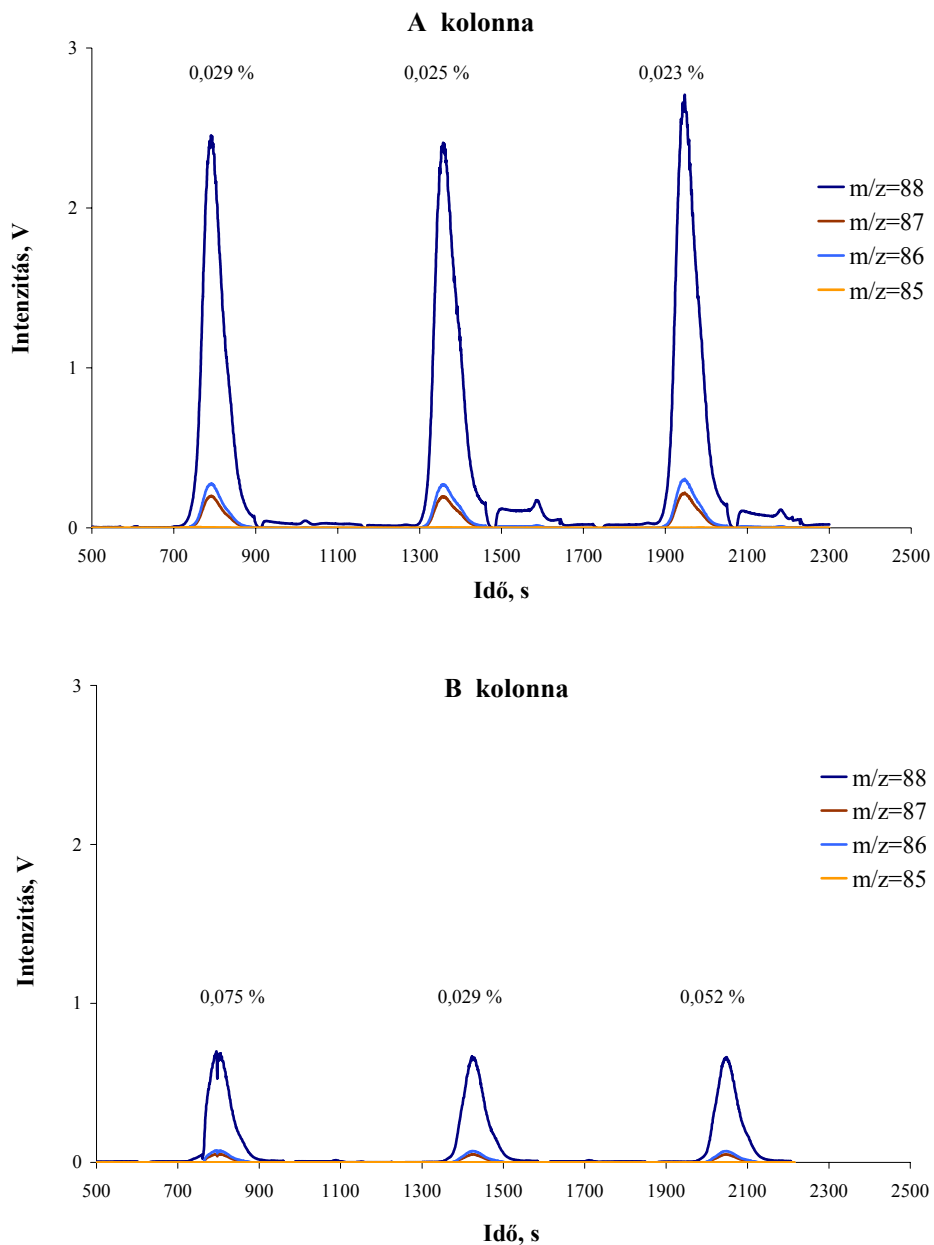
27. ábra Az eluens áramlási sebességet biztosító CP jelű perisztaltikus pumpa kalibrációs görbéje 0,19 mm átmérőjű pumpacsöveket alkalmazva

A fentiekben bemutatott, automatizált és csökkentett méretű FI tartozékokkal felszerelt, kapcsolt rendszer teljesítményét szintén az SRM 987 izotóp referencia minta segítségével vizsgáltam. Kísérleteimben a **12. táblázatban** bemutatott A és B kolonnákat teszteltem. Az SRM 987 izotóp referenciaanyagból 10 ng(Sr)/l koncentrációjú tesztoldatot készítettem, melyet háromszor mértem meg mindkét kolonna esetében. A kapcsolt rendszer működési paramétereit az előző fejezetekben megállapított — **8. táblázatban** olvasható — optimális értékekre állítottam.

A két kolonna vizsgálata során kiderült, hogy a Sr jelének intenzitása az A-kolonna használatakor kb. kétszer nagyobb a B-kolonnán tapasztalt Sr intenzitáshoz képest. Ennek magyarázatául az szolgálhat, hogy a B-kolonnán a mérendő Sr kisebb mértékben dúsul, mely a kolonna paramétereinek és az optimálisnál nagyobb áramlási sebességek alkalmazásának tulajdonítható. Galler által végzett elővizsgálatok szerint az optimálisnál egyre nagyobb kolonnatöltési és -mosási áramlási sebességet alkalmazva a Sr visszanyerése lineárisan csökken [Galler 2004]. Emellett, az egyes csúcsokban kiszámoltam (a tömegtorzítással és rubídium interferenciával korrigált, pont/pont elv szerint) a $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparányok csúcson belüli precizitását (internal precision, u_{rel} , 5.4.2.2. fejezet). A **28. ábrán** látható, hogy az A-kolonnával mért 10 ng/l Sr tartalmú mintában a $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparányok jobb belső precizitással mérhetők a B-kolonnáról eluálódó csúcsokhoz képest. Utóbbi eredmény ismét annak tulajdonítható, hogy a B-kolonna

esetében a Sr izotópok kisebb intenzitással mérhetők. Mindkét kolonna alkalmazásakor, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparányok beleestek a megadott referenciatartományba.

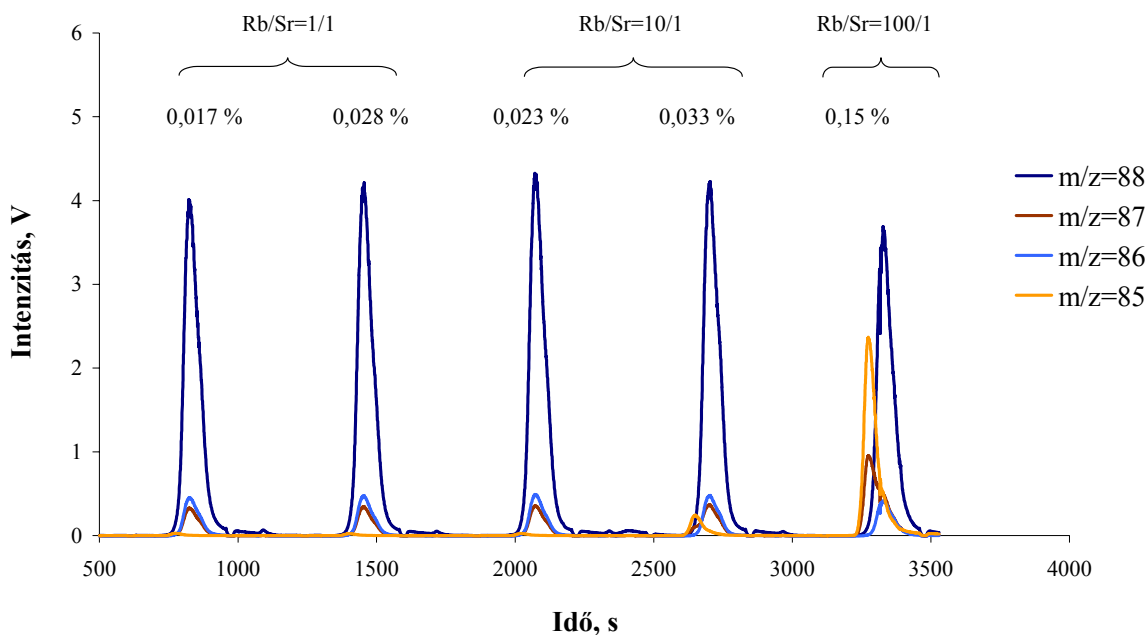
A vizsgálat eredményeképpen, az A-jelű kolonnát használtam fel további vizsgálataimhoz.



28. ábra A 12. táblázatban bemutatott A és B kolonna tesztelése 10 ng(Sr)/g koncentrációjú SRM 987 izotóp referencia minta mérésével (a csúcsok fölött a — tömegtorzítással és rubídium interferenciával korrigált — $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparányok belső mérési precizitása van feltüntetve)

5.4.1.5. A Sr/Rb elválasztás hatékonyságának vizsgálata

A $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparány MC-ICPMS-sel történő meghatározása során fellépő spektrális zavarások közül az egyik legfontosabb a mintamátrixből származó ^{87}Rb izotóp (lásd 2.4.4.4. fejezet). A fenti vizsgálat alapján kiválasztott A-jelű kolonna rubídium elválasztó képességét különböző Rb tartalmú tesztoldatokkal vizsgáltam. A vizsgálathoz a következő összetételű tesztoldatokat készítettem el: 1) Rb/Sr=1/1 arányú oldatot (az 1-es tesztoldat mindkét elemet 20 ppb koncentrációban tartalmazza); 2) Rb/Sr=10/1 arányú oldatot (200 ppb Rb/20 ppb Sr); 3) Rb/Sr=100/1 arányú oldatot (2000 ppb Rb/20 ppb Sr). A kísérlet során alkalmazott, automatizált kapcsolt rendszer működési paramétereit a **8. táblázat** foglalja össze. Az 1-es és 2-es tesztoldatot kétszer, míg a 3-ast egyszer mértem meg. A mérés során detektált $m/z=88, 87, 86, 85$ izotópok időbeni intenzitásváltozása a **29. ábrán** látható.

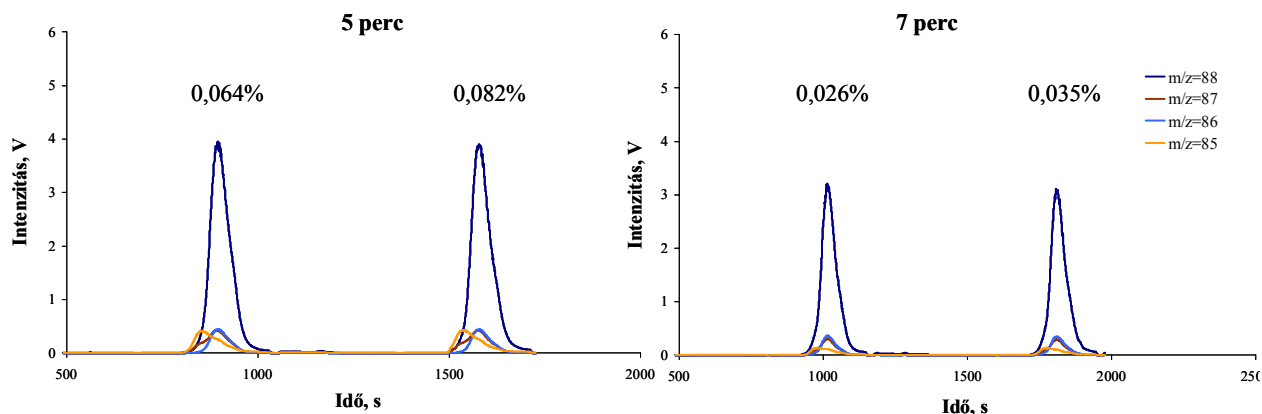


29. ábra Az A-jelű kolonna mátrixelválasztási hatékonyságának vizsgálata különböző Rb tartalmú SRM 987 Sr izotóp referencia tesztminta mérésével (a csúcsok fölött a — tömegtorzítással és rubídium interferenciával korrigált — $^{87}/^{86}\text{Sr}$ izotóparányok belső mérési precizitása van feltüntetve)

A kísérletből kiderül, hogy míg a Rb/Sr=1/1 és 10/1 tartalmú tesztmintában a $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparány az adott kolonnával pontosan és precízen mérhető, addig a Rb/Sr=100/1 összetételű tesztminta rubídiumtartalma zavarást okoz a $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparány mérésekor. Az ábráról az is leolvasható, hogy az Rb/Sr=100/1 arányú oldat mérésekor a nagy mennyiségű Rb nem mosódik le 4 perc és 170 $\mu\text{l}/\text{min}$ mosási körülmények között a kolonnáról, így a stronciummal együtt eluálódik. A monitorozott izotópok elúciós profilját végigkövetve látható, hogy a ^{85}Rb izotóp kb. 50 másodperccel korábban eluálódik a kolonnáról a ^{88}Sr izotóphoz viszonyítva, de nem válik el attól,

és jelsuppressziót is okoz. A két izotóp jele 55 %-ban elválík egymástól (a ^{85}Sr izotópra vonatkoztatott érték). Az $m/z=87$ tömegű izotóp elúciója követi a ^{85}Rb izotóp elúcióját, mely a kolonnán megjelenő ^{87}Rb izotóp jelenlétére utal. Továbbá, a két rubídium izotóp elhúzódo csúcsalakkal (tailing) eluálódik, mely folytonos zavarást jelent a $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparány mérésekor. Az 50 s retencióbeli eltérés tovább növelhető, ha nagyobb elméleti tényérszámmal rendelkező, pl. kisebb töltetátmérőjű kolonnát alkalmazunk, ami azonban további technikai kihíváshoz vezetne (magnövekedett nyomás; rövidebb idő alatt eluálódó, keskenyebb csúcsok; stb.).

A kísérlet következő lépéseként, a **8. táblázat**ban feltüntetett „kolonnára töltési és mosási időt” 4 percről 5 és 7 percre változtattam. Mivel a tesztmintában lévő Rb kötődési affinitása a kolonnához gyengébb a Sr-nál, így a magnövekedett vivőfolyadék áramlási sebessége az állófázis/vivőfolyadék közötti megoszlást a vivőfolyadék irányába tolta el, ezért kisebb mennyiségű Rb kötődik a kolonnához (**30. ábra**). A mosási idő 4 percről 7 percre történő magnövelésével a ^{88}Sr izotóp jelintenzitása kb. 4,1 V-ról 3,2 V-ra csökkent, ezzel párhuzamosan a ^{85}Rb jele azonos körülmények mellett 2,3 V-ról 0,15 V-ra esett vissza. Ezzel a jel/zaj viszony tehát javult. A **30. ábrán** látható, hogy 7 perces kolonna mosási idővel dolgozva a csúcsokban mérhető $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparány kétszer precízebb az 5 perces beállításnál, de mindkét mérés esetében a $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparány $[0,71045 \pm 0,00034$ (2s, n=4)] beleesik a hiteles tartományba.



30. ábra Az A-jelű kolonna mátrixelválasztási hatékonyságának vizsgálata Rb/Sr=100/1 tartalmú SRM 987 Sr izotóp referencia tesztminta mérésével, 5 ill. 7 perc kolonnátöltési és –mosási időt alkalmazva (a csúcsok fölött a — tömegtorzítással és rubídium interferenciával korrigált — $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparányok belső mérési precizitása van feltüntetve)

Elővizsgálatok során kiderült, hogy a spárgaminták közül a magyar minták Rb/Sr aránya 0,2-0,7, míg az osztrák mintáké 0,2-4,6 közötti érték (lásd **13. táblázat**), ezért a mérések során elegendő a 4 perces kolonnátöltési és –mosási időt alkalmazni.

5.4.2. Spárga minták $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparányának vizsgálata a továbbfejlesztett módszerrel

Az előző fejezetekben bemutatott, továbbfejlesztett FI-Sr/mátrixelválasztás-MC-ICPMS kapcsolt rendszert használtam a 4.2.3. fejezetben említett öt magyar és öt osztrák spárga minta $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparányának vizsgálatakor. A vizsgálatok során a **8. táblázatban** összesített, részben a munkám során optimalizált, részben az alaprendszerből adoptált műszerbeállításokat alkalmaztam. Minden minta Sr koncentrációját 30-40 ng/g közötti értékre hígítottam, hogy a minták Sr tartalma közötti különbség ne legyen befolyással a $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparány mérés precizitására. Minden mintából hat párhuzamost mértem (n=6), kivéve két magyar (Hun1 és Hun3), valamint egy osztrák (Hora4_2a) spárga mintát, melyekből 5. ill 3 párhuzamos mérést tudtam elvégezni a kis mintamennyiség miatt. Minden spárgaminta (6 párhuzamos) vizsgálatát kb. 30 ng/g Sr koncentrációjú, 6 M HNO₃ tartalmú SRM 987 izotóp referencia minta három párhuzamos mérése vette közre. Amikor egy minta (akár spárga, akár SRM 987) több párhuzamos mérése befejeződött (tehát új minta mérése következett), három vak mintát (6 M HNO₃) mértem meg egymás után, mely biztosította a kolonna alapos átöblítését és vak jelet szolgáltatott az adatkiértékeléshez (lásd 5.4.2.2. fejezet). A mérési sorrend tehát a következő képpen alakult: 3 SRM 987 – 3 vak – 6 spárga minta – 3 vak – 3 SRM 987 – 3 vak – 6 spárga minta - ...stb.

A mérési eredmények bemutatása előtt a vizsgálat során figyelembe vett interferenciákat, korrekciós és adatkiértékelési módszereket tárgyalom részletesen.

5.4.2.1. A mérés pontosságát befolyásoló spektrális és mátrixból eredő interferenciák

A mérést megelőzően, az Irodalmi bevezető 2.3.2.4.4. fejezetében bemutatott spektrális interferenciák közül főleg a Rb, Kr, és a Ca jelenlétéből származó spektrális interferenciákat vettem számba. Mivel a Rb és Ca a mintamátrixból származó elemek, fontos volt ismerni eredő koncentrációjukat a spárga mintákban. Az adatokat Swoboda és munkatársai bocsátották rendelkezésemre [Swoboda et al. 2008], melyeket a **13. táblázatban** foglaltam össze.

13. táblázat Az öt magyar és öt osztrák spárgaminta Sr, Rb, Ca és Pb átlagkoncentrációja [ng(Sr)/g] szárazanyagra vonatkoztatva, feltüntetve a Rb/Sr arányt is (Hun: magyar spárga minták; Hora: osztrák spárga minták)

Elem	Hun1	Hun2	Hun3	Hun4	Hun5	Hora3_2b	Hora4_1	Hora4_2a	Hora4_3	Hora5_1a
Sr	210	356	743	190	170	115	247	80	123	111
Rb	102	117	144	125	87	94	43	182	95	510
Ca	64991	64322	88128	81574	67058	76711	77398	84000	57650	59394
Pb	1,4	3,8	2,3	0,9	2,6	2,6	6,6	1,6	1,8	1,2
Rb/Sr	0,5	0,3	0,2	0,7	0,5	0,8	0,2	2,3	0,8	4,6

A táblázatban szereplő kis Rb/Sr arányokból leszűrhető, hogy az előző fejezetben vizsgált A-jelű kolonnával felszerelt, továbbfejlesztett kapcsolt rendszer a spárgákból eredő rubídiumot hatékonyan képes eliminálni a kis Rb koncentrációnak köszönhetően.

A Ca-koncentráció az egyes mintákban 58-88 ppm között mozog, amelyből keletkező $^{48}\text{Ca}^{40}\text{Ar}^+$ (^{48}Ca relatív gyakorisága 0,19 %, míg az ^{40}Ar relatív gyakorisága 99,6 %) molekulaion befolyással lehet a $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparány mérésére, azonban Fortunato és munkatársai szerint még 100 mg/l feletti Ca tartalom esetén is csak akkor szükséges kalciumelválasztást alkalmazni, ha 0,003 %-nál jobb mérési precizításra van szükség [Fortunato et al. 2004]. A spárga mintákban mért kalciumot azonban a mérés során alkalmazott Sr-specifikus kolonna képes a stronciumtól időben elválasztani, hiszen a Ca kapacitásfaktora legalább két nagyságrenddel rosszabb a Sr kapacitásfaktorához viszonyítva (7. *ábra*).

Az ólom nem képez zavaró spektrális molekulaionokat a ICP-ben, azonban közel egy nagyságrenddel jobban kötődik a Sr specifikus kolonnához (7. *ábra*), így időről-időre csökkenti annak aktív kötőhelyeit. A 13. *táblázatban* olvasható ólom koncentrációk kb. két nagyságrenddel kisebbek a spárgamintákban mért stroncium koncentrációhoz képest.

Nagy tisztaságú argongáz alkalmazásának köszönhetően, a kriptonból képződő izobár zavarás ($^{86}\text{Kr}^+$) nem befolyásolta a $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparány mérés pontosságát.

5.4.2.2. A $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparány vizsgálata során alkalmazott adatkiértékelés

Az adatkiértékelést Galler et al. által publikált módszer alapján végeztem el [Galler et al. 2007]. A módszer összetettsége és a könnyebb átláthatóság miatt az adatkiértékelés folyamatát lépésről-lépésre mutatom be.

A nyers mérési adatok összegyűjtése után az adatkiértékelést a vakkal történő jelkorrekcióval kezdtem. Kétféle vakkorrekciós módszert hasonlítottam össze: 1) az egyik módszer során az alapvonalon mért izotópok intenzitásértékeivel, 2) a másik módszer során egy vak minta mérésekor kapott intenzitásértékekkel korrigáltam a mért ($m/z=88, 87, 86, 85$) izotópokat. Az (1) alapvonal-korrekció alkalmával a csúcs előtt mért alapvonalból, az eluálódó csúcs szélességének megfelelő tartományban, összegeztem az adott izotópra vonatkozó intenzitásértékeket, majd kivontam a mintában mért, adott izotópra kapott intenzitásértékek összegéből. A (2) vakminta segítségével képzett nettó jel előállításához egy 6 M HNO_3 tartalmú vak mintában mért izotópokat használtam fel. A vakmintával történő vakkorrekcióhoz a három párhuzamosan mért vak minta közül minden esetben a harmadik vakminta jelét használtam. A módszer során a korrigálandó izotóp jelét átlapoltam a vakban mért azonos izotóp jelével, és pont/pont szerint kivontam őket egymásból. A két módszer alapján kapott nettó csúcsterületeken végzett további módosítások megegyeznek.

Ezt követően, a nettó izotópcsúcsokat nyolc, területileg egyenlő részre osztottam fel. Erre azért volt szükség, mert az eluálódó izotópok csúcsának két végénél mért intenzitások kicsik, nagy a szóródásuk, így a belőlük korrekció nélkül pont/pont módszer szerint számolt izotóparányok teljes kombinált (összesített) bizonytalansága nagyon megnövekszik [Beauchemin 2004]. Az így felosztott területek közül, a két szélső kivételével, a $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparányt úgy számoltam ki, hogy a ^{87}Sr és ^{86}Sr izotópok időben párhuzamos elúciója során mért intenzitás értékeket (pont/pont) elosztottam egymással, melyhez adatkiértékelő szoftvert használtam. A csúcsterületek 8-nál több részre történő felbontásával az egyes területekben mért $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparányok precizitása romlana (mivel kevesebb számú mért értékből lenne kalkulálva), azonban a végső eredmény precizitása (vagyis az átlag standard hibája) elméletileg független a választott intervallumok számától [Willie et al. 2005].

Ezt követően, az egyes intervallumokban kiszámolt (vakkal korrigált) $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparányokat a továbbiakban rubídium és tömegtorzítási korrekciónak vetettem alá.

Első lépésként, az egyes intervallumokra vonatkozó tömegtorzítási faktort számoltam ki. Ehhez, a 2.2.2.1. fejezetben bemutatott **4. képletet** használtam fel, melybe a **14. táblázatban** bemutatott értékeket helyettesíttem be [De Laeter et al. 2003]:

14. táblázat Az **4. képlet**ben szereplő, tömegtorzítási faktor számításához felhasznált értékek magyarázata

Rövidítés	Magyarázat
$R_{\text{valós}}$	a $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ arány valós értéke (keresett érték)
$R_{\text{mért}}$	a mért, vakkal korrigált ^{86}Sr és ^{88}Sr izotópok felosztott területeiből képzett ($^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$) arány
M_a	M_{86} : a ^{86}Sr izotóp atomtömege IUPAC szerint 85,9092647(25) g/mol
M_b	M_{88} : a ^{88}Sr izotóp atomtömege IUPAC szerint 87,9056167(25) g/mol

A Sr specifikus kolonnával végzett Rb elválasztás ellenére, szükség van a mintában nyomokban jelen lévő ^{87}Rb által okozott a ^{87}Sr jelének matematikai korrekciójára. A matematikai korrekció alapja, hogy az $m/z=87$ -es tömegszámon fellépő Rb jelét levonom az $m/z=87$ -es tömegszámon mért Sr jeléből. A ^{87}Rb — adott intervallumhoz tartozó — jelét a ^{85}Rb — adott intervallumhoz tartozó — jelének mérésével állapítottam meg, ehhez a **6. képletet** alkalmaztam. A képletben az F helyére az előzőekben, intervallumonként kiszámolt tömegtorzítási faktorokat helyettesíttem be, a képletben szereplő többi tényezőt a **15. táblázat** tartalmazza, melyben a IUPAC által definiált adatok szerepelnek [Coplen et al. 2002].

Ezután az egyes intervallumokban kapott ^{87}Rb jelét kivontam az adott intervallumban vakkal korrigált ^{87}Sr jeléből, így megkaptam a rubídiummal korrigált ^{87}Sr mérési jelét.

15. táblázat A 6.képletben szereplő rubídium korrekcióhoz felhasznált értékek magyarázata

Rövidítés	Magyarázat
A_{87}	^{87}Rb relatív gyakorisága, 27,8346 %
A_{85}	^{85}Rb relatív gyakorisága, 72,1654 %
$M_{87\text{Rb}}$	^{87}Rb izotóp atomtömege, 86,9091858(28) g/mol
$M_{85\text{Rb}}$	^{85}Rb izotóp atomtömege, 84,9117924(27) g/mol

A ^{87}Sr jel matematikai rubídiumkorrekciója után, az ICP-ben fellépő tömegtorzítással is korigáltam a $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparányt. Ehhez, a 2.2.2.1. fejezetben bemutatott 5. képletet (exponenciális tömegtorzítási korrekciót) alkalmaztam, melyben az $R_{mért}$ helyére a vakkal és rubídiummal együttesen korigált — adott intervallumhoz tartozó — $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparányt, M_a és M_b helyére a ^{87}Sr és ^{86}Sr izotópok IUPAC szerinti atomtömegeit [^{86}Sr izotóp atomtömege 85,9092647(25) g/mol, ^{87}Sr izotóp atomtömege 86,9088816(25)] helyettesítettem be [De Laeter et al. 2003]. Így minden csúcs kiértékelése során, a külön kiértékelt hat intervallumhoz, összesen hat vakkal – rubídiummal – tömegtorzítással együttesen korigált $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparány tartozik.

Figyelembe véve a csúcs lefutása során folyamatosan változó jelintenzitást (jel/zaj arányt), az egyes intervallumokban megállapított $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparányokhoz súlyozó faktort számoltam. Ily módon a végső eredmény teljes kombinált bizonytalanságához az egyes intervallumokban mért $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparányok különböző súllyal járulnak hozzá. A súlyozó faktor kiszámításához alkalmazott képlet:

$$f = 1/(U_{elm})^2, \quad (9)$$

ahol U_{elm} az elméleti bizonytalanság. Az elméleti bizonytalanságot az egységnyi időre vonatkoztatott intervallumban mért adott izotóp vak jelének szórásból számoltam ki:

$$U_{elm} = \sqrt{\left(\frac{s_{vak}^{88}}{\frac{nettoA_n^{88}}{\Delta t_{A_n}}}\right)^2 + \left(\frac{s_{vak}^{87}}{\frac{nettoA_n^{87}}{\Delta t_{A_n}}}\right)^2 + \left(\frac{s_{vak}^{86}}{\frac{nettoA_n^{86}}{\Delta t_{A_n}}}\right)^2}, \quad (10)$$

ahol s_{vak} adott csúcsintervallumban az egyes izotópokhoz tartozó (alapvonalból vagy vak minta jeléből számolt) vak szórása, $nettoA_n$ egy csúcsban az egyes csúcsintervallumok adott izotópra vonatkozó nettó területei (vakkal korigált intenzitások összege, $n=1-6$), Δt_{A_n} , az egyes csúcsintervallumokhoz tartozó időintervallum [Appelblad et al. 2001].

A súlyozó faktorról (f_i) minden intervallumban kiszámolt vakkal, rubídiummal, tömegtorzítással együttesen korigált $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparányt ($R_{korr\ i}$) megszoroztam, majd a következő képlettel kiszámoltam a teljes csúcsra vonatkozó átlagos, (végső) $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparányt:

$${}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr} = \frac{\sum_1^i R_{\text{korri}} \cdot f_i}{\sum_1^i f_i}, i=6, \quad (11)$$

A végső ${}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr}$ átlaghoz tartozó bizonytalanság megállapításához a következő képletet használtam:

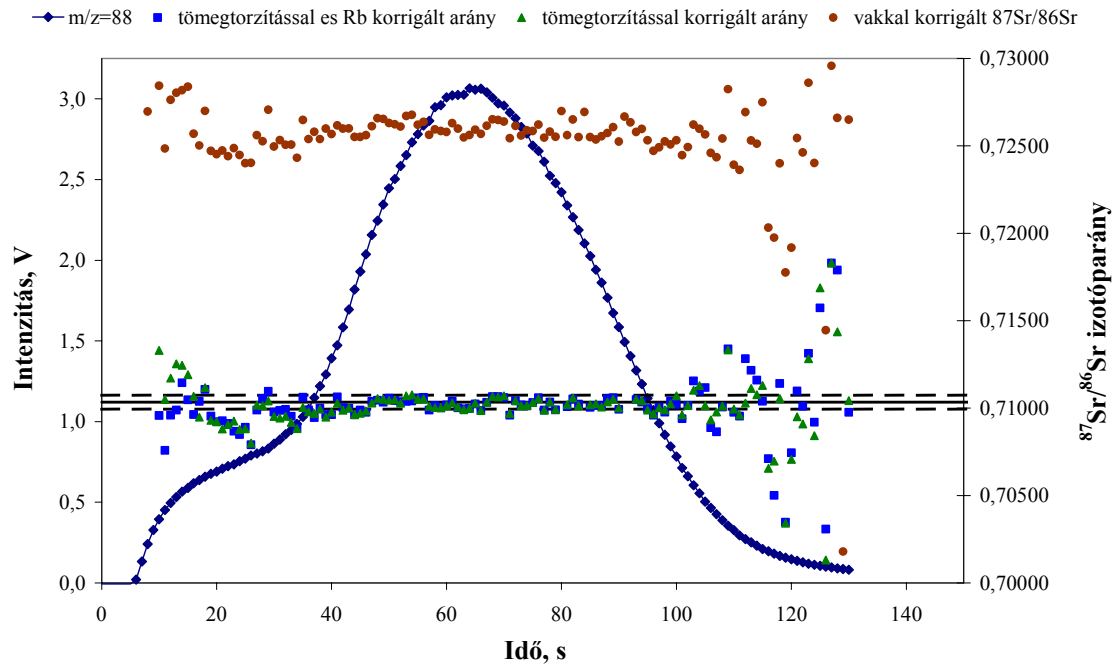
$$u = \sqrt{\frac{\sum_1^i (R_{\text{korri}})^2 \cdot f_i}{\sum_1^i f_i}}, i=6 \quad (12)$$

Míg a végső ${}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr}$ átlaghoz tartozó relatív bizonytalanságot az alábbi módon számoltam ki:

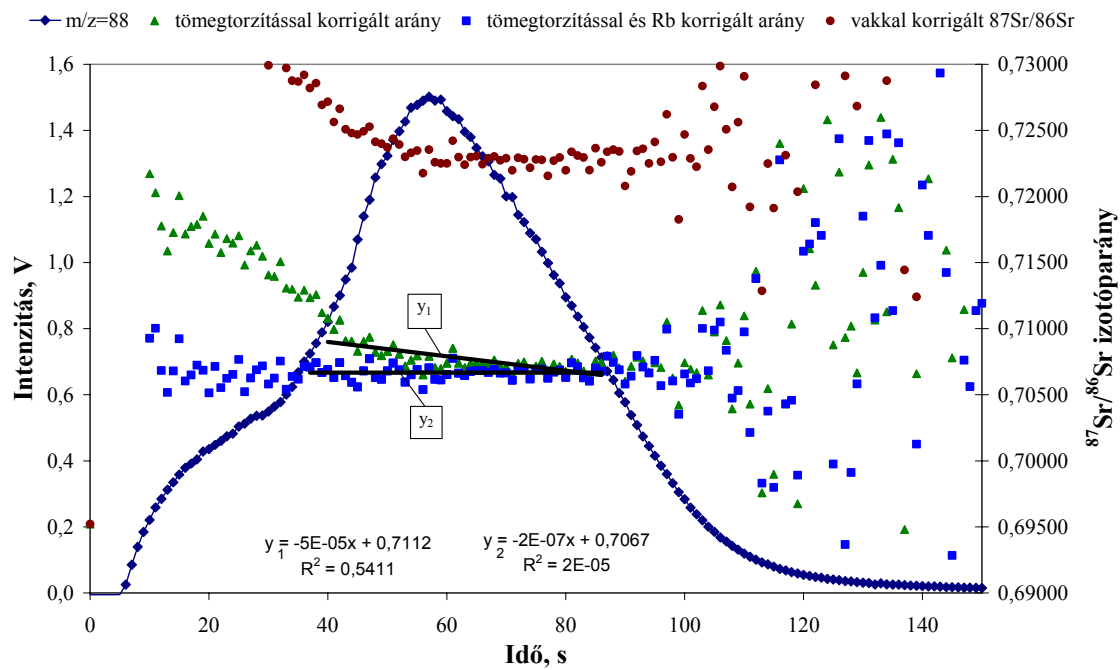
$$u_{\text{rel}} = \frac{u}{{}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr}_{\text{átlag}}} \cdot 100 \quad (13)$$

Az adakiértékelés során bemutatott korrekciós lépések ${}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr}$ arányra gyakorolt hatását a **31. ábrán** mutatom be. Az ábra **a)** részében az 30 ng(Sr)/g SRM 987 ellenőrző minta 33 mérési csúcsai közül, míg az ábra **b)** részében a Hun 1 magyarországról származó spárga minta 5 mérési csúcsa közül ábrázolok egyet. Mindkét csúcs esetén vakkal korrigált adatkéértékelési módszert alkalmaztam. Az ábráról leolvasható, hogy a ${}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr}$ izotóparány, amely csak vakkal volt korrigálva, szignifikánsan eltér a többi korrekciós lépésen átesett ${}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr}$ aránytól. Az ICP-ben fellépő tömegtorzítás miatt alkalmazott korrekció mindkét görbe esetén sokat javított a vakkal korrigált arányokhoz képest. A valódi minta esetén azonban, a görbén belüli, tömegtorzítással korrigált ${}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr}$ izotóparányokra illesztett egyenes segítségével láthatóvá válik a tranziens jelek lefutása során észlelhető ún. izotóparány drift jelenség (lásd 2.2.2.1. fejezet). A jelenség abban az esetben szüntethető meg, ha a kémiai rubídium elválasztás mellett matematikai rubídiumkorrekciót is alkalmazunk. Mivel az SRM 987 minta eredő Rb tartalma szignifikánsan kisebb a magyar spárga minta Rb tartalmánál, ezért a Rb korrekció ${}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr}$ izotóparányokra gyakorolt hatása kevésbé jelentkezik látványosan az **a)** görbén, mint a **b)** görbén.

a) SRM 987 minta



b) Hun 1 minta



31. ábra Az SRM 987 minta (a) és a magyarországról származó Hun 1 spárga minta (b) mérési csúcsainak kiértékelés során alkalmazott korrekciós lépések $87\text{Sr}/86\text{Sr}$ arányra gyakorolt hatása

5.4.2.3. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparányok az osztrák és magyar spárgamintákban

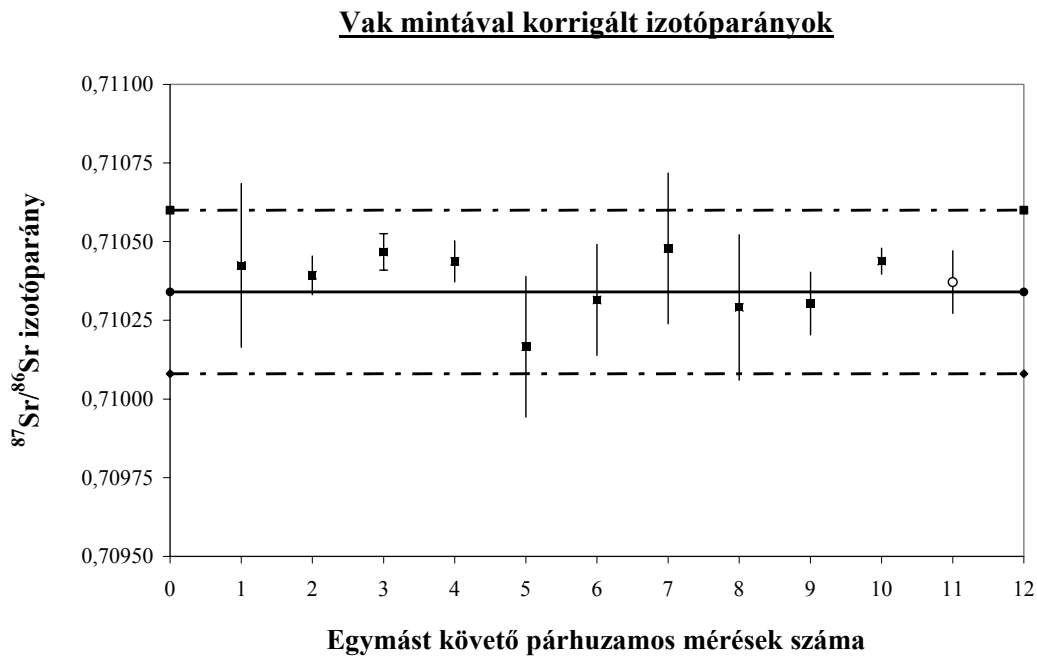
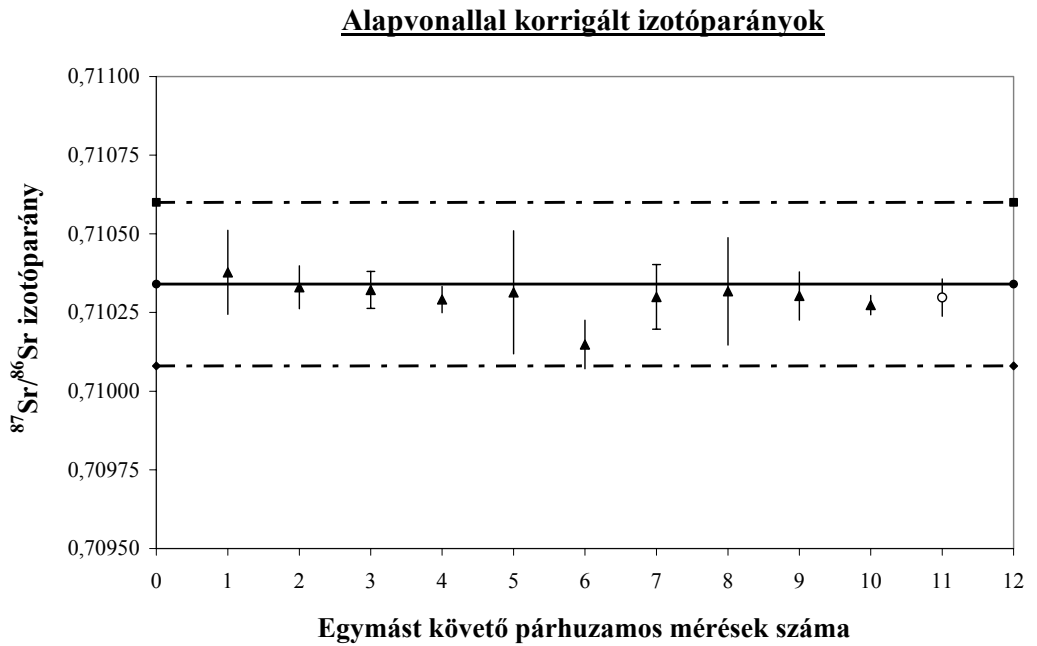
A 5.4.2. fejezet bevezetőjében már ismertettem az öt magyar és öt osztrák spárga minta mérésének menetét és a mérés során alkalmazott optimális működési paramétereket. Az ily módon megvizsgált spárgamintákban — az előző fejezetben bemutatott adakiértékelést követően — a $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparányok a **16. táblázatban** olvashatók.

16. táblázat A magyar és osztrák spárga mintákban, valamint az SRM 987 referencia mintában mért átlagos $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparányok és a hozzájuk tartozó szórásértékek

Minta	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparány
Hun 1	0,70661±0,00006 (1s, n=5)
Hun 2	0,70588±0,00009 (1s, n=6)
Hun 3	0,70504±0,00041 (1s, n=5)
Hun 4	0,70746±0,00016 (1s, n=6)
Hun 5	0,70742±0,00010 (1s, n=6)
Hora 3-2	0,70911±0,00006 (1s, n=6)
Hora 4-1	0,70889±0,00003 (1s, n=6)
Hora 4-2	0,70923±0,00006 (1s, n=3)
Hora 4-3	0,70884±0,00005 (1s, n=6)
Hora 5-1	0,70905±0,00002 (1s, n=6)
SRM 987	0,71030±0,00011 (1s, n=33)

A spárga mintákban mért $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparányok mellett a mérés alatt összesen 33-szor meghatározott kb. 30 ng/g Sr tartalmú SRM 987 izotóp referencia mintában kapott átlageredményt is feltüntettem a **16. táblázatban**. A ^{88}Sr izotóp jelintenzitása ez idő alatt 2,2 V-ról 0,8 V-ra esett vissza. Az időközben végbement kolonnadegradáció következtében az egyes stroncium csúcsokban számolt $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparányok belső precizitása (1s szórással számolva) 0,007 és 0,055 % között változott. Az SRM 987 tesztminta 33 mérési eredményéből kétféle (alapvonallal ill. vak mintával korrigált) adakiértékelési módszerrel számolt $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparányokat és azok precizitását hasonlítom össze (**32. ábra**). A 33 mérési eredmény 10 párhuzamos mérésből adódik össze. A **32. ábrán** minden párhuzamos mérés átlagát és az ahhoz tartozó külső precizitást tüntettem fel. Az üres karikával jelölt 11. ponthoz tartozó $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparány az összes mérésből számolt izotóparányok átlaga és külső precizitása. Mindkét ábrán feltüntetett vízszintes vonal az SRM 987 izotóp referencia anyag hiteles $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparányát, míg a szaggatott vonal a hozzá tartozó 95 %-os konfidencia intervallumot jelenti. A kétféle vakkorrekción módszer közül egyik sem befolyásolja szignifikánsan a $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparányt, a mért érték mindkét esetben a hiteles tartományba esik

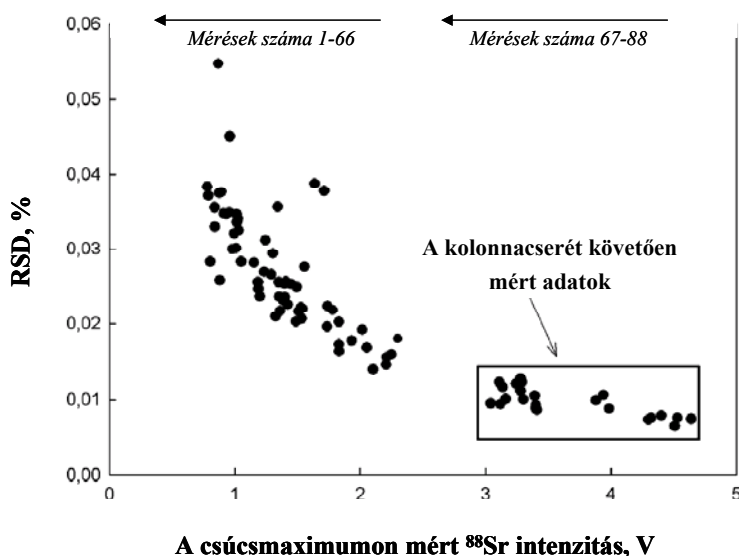
(32. **ábra**). Az alapvonallal végzett vakkorrekció esetén a mért érték $0,71030 \pm 0,00011$, míg a vak mintával történő korrekciót alkalmazva ez az érték $0,71037 \pm 0,00017$ -nek adódott.



32. ábra Az adatkiértékelés során alkalmazott kétféle vakkorrekciós módszer összehasonlítása 30 ng/g Sr koncentrációjú SRM 987 izotóp referencia minta 10 párhuzamos mérése által (az egyenes vonal a hiteles értéket, míg a szaggatott vonal a hozzá tartozó 95 %-os konfidencia intervallumot ábrázolja)

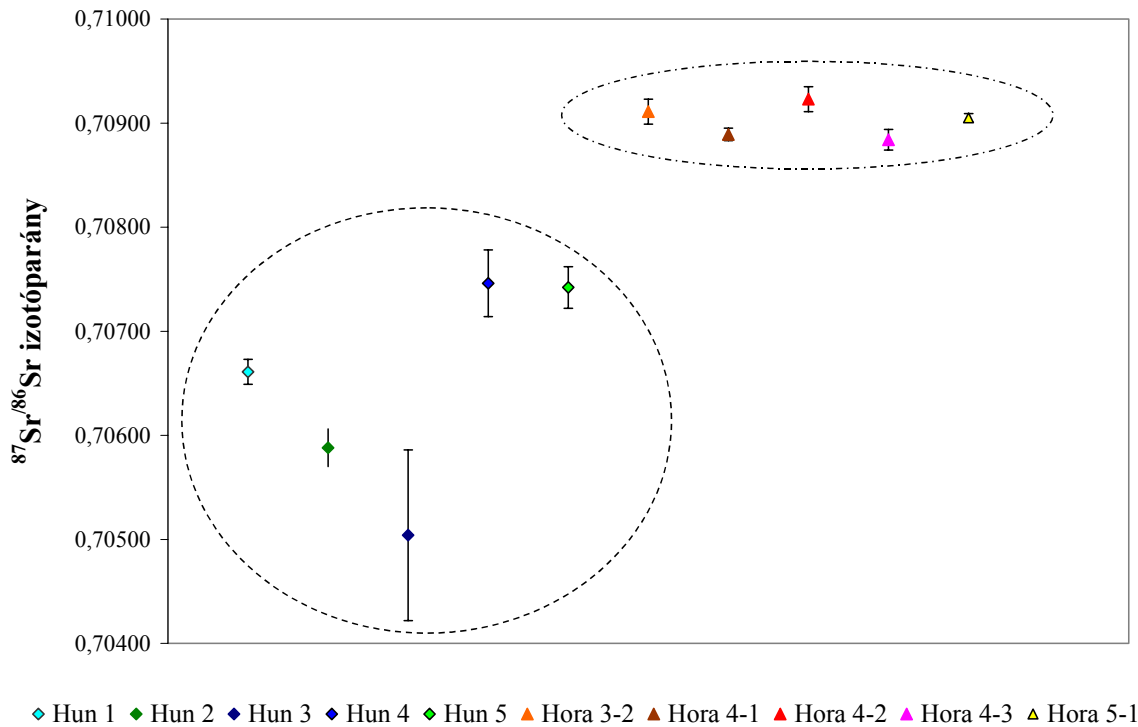
A fenti konklúzió további megerősítése érdekében, a kétféle korrekciós módszert a mátrixszal rendelkező valódi mintákban mért $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparányra is alkalmaztam. Így, a spárgamintákra kapott mérési eredményeket is kétféle vakkorrekciós módszerrel értékeltem ki. A kiértékelés során, a kétféle adatsort statisztikai próbának vettem alá, melytől arra vártam választ, van-e különbség a két adatsoron (2*55 stroncium csúcson) végzett kiértékelési módszerek között. Ehhez páros t-próbát alkalmaztam. A páros t-próba eredményeképpen a P jóval nagyobb lett 0,05-nél ($P=0,36$), így 95 %-os valószínűségi szinten igaz az állítás, hogy a két kiértékelés között nincs különbség. Ily módon a **16. táblázatban** az alapvonallal korrigáló módszerrel kiszámolt értékeket tüntettem fel eredményként.

A teljes mérési idő alatt végbement intenzitásváltozás (drift) jelenségét, a mintákban és a referencia mintákban mért, ^{88}Sr izotóp jelintenzitása segítségével követtem nyomon. A jelintenzitás 2,2 V-ról 0,8 V-ra esett vissza a mérés teljes ideje alatt. A mérés során bekövetkező jelintenzitás csökkenés nagy hatással volt az $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparányok mérési precizitására. Az időközben végbement kolonnadegradáció következtében az egyes stroncium csúcsokban számolt $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparányok belső precizitása 0,007 és 0,055 % (1 RSD) között változott. Az elhasznált kolonnát 66 mérés után cseréltem le egy újra. Az új kolonnával mért ^{88}Sr izotóp jelintenzitása meghaladta a 3 V-ot az SRM 987 referencia minta esetében és szignifikánsan megnőtt a $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparányok mérési precizitása. A nagymértékű jelintenzitás növekedés, és az ezzel párosuló javuló precizitás az osztrák minták (Hora4-1, Hora4-3, Hora5-1) $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparányának kiváló reprodukálhatóságában mutatkozott meg (lásd **33. ábra**).



33. ábra A mérési precizitás változása a stroncium jelintenzitás függvényében

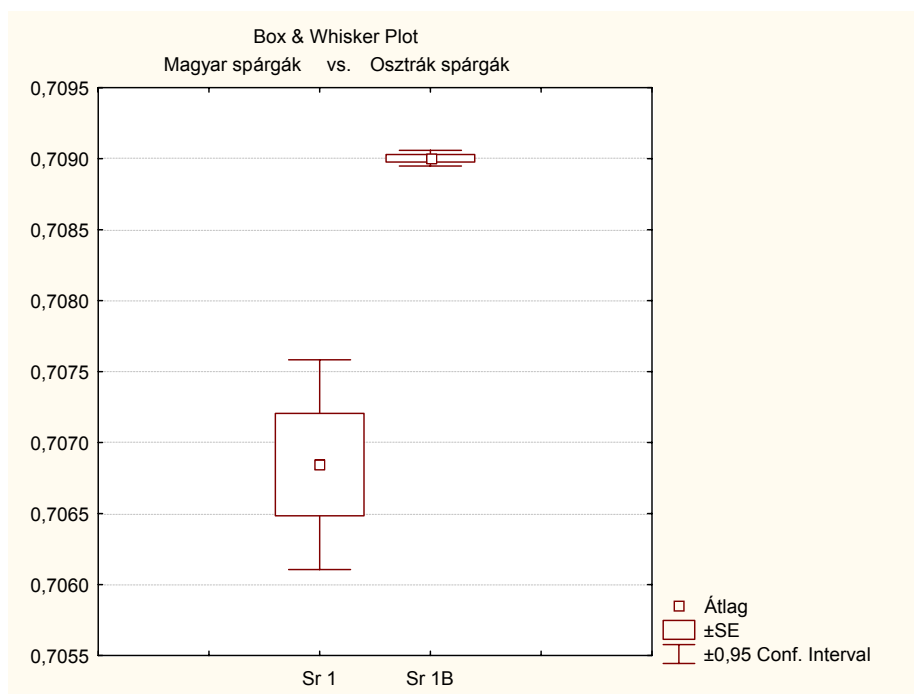
A magyar és osztrák spárga mintákban mért (alapvonallal korrigált) átlagos $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparányokat a **34. ábrán** mutatom be a hozzájuk tartozó 95 %-os konfidencia intervallummal együtt. Az ábrán jól láthatóan elkülönülnek a magyar spárgákban mért izotóparányok az osztrák (marchfeldi) spárga mintáktól, ami az eltérő geológiai viszonyoknak és/vagy termesztési körülményeknek tulajdonítható. Az osztrák minták esetén kevésbé szórnak a mért $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparányok egy mintán belül, ami az új kolonna használatának tulajdonítható.



34. ábra A Magyarországról és Ausztriából származó spárga minták $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparánya a hozzájuk tartozó 95 % konfidencia intervallummal

A magyar és az osztrák minták közötti — $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparány alapján megállapított — különbséget statisztikai módszerrel is ellenőriztem. Az ún. nem párosított t-próba (t-test for independent samples) alapján a statisztikai próba P mutatója gyakorlatilag 0 értéket vett fel, így elmondható, hogy a két mintacsoport szignifikánsan különbözik egymástól. A **35. ábrán** az említett t-próbával végzett eredmények képi megjelenítése látható, ahol az Sr1 kód a magyar, az Sr1B kód az osztrák mintákat jelöli. Az eredmények közepét ábrázoló kis négyzet az $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparány átlagát, a nagy négyzet az ahhoz tartozó standard hibát, míg a két végén zárt vonal a 95 %-os konfidencia intervallumot jelenti. A magyarországi mintákban mért $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparányok kevésbé összetartó értékek az osztrák mintákban mért értékekhez képest, mely jelenség a minták nem szisztematikus beszerzésének tulajdonítható (ismeretlen az országon belüli pontos származási hely,

termőterület). A magyar minták közötti és osztrák minták közötti különbözőséget a kis mintaszámra való tekintettel és a pontos termőhelyek hiányában nem vizsgáltam, ami azonban analitikai kihívást jelenthet a jövőre nézve.



35. ábra A Magyarországról és Ausztriából származó spárga minták különbözőségének vizsgálata a mintákban mért $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparány alapján nem párosított t-próba segítségével (Sr 1: osztrák spárga minták, Sr 1B: magyar spárga minták)

5.4.3. Összefoglalás

Az 5.4. fejezetben bemutatott eredmények alapján elmondható, hogy a Galler et al. által összeállított, manuálisan működtetett, FI-Sr/mátrixelválasztás-MC-ICPMS kapcsolt rendszeren véghezvitt technikai módosítások által a mérőrendszer automatizáltsága megvalósult, a rendszerbe épített új egységek az Elan ICPMS szoftvere által összehangoltan, megbízhatóan működnek. A rendszer 24 órán keresztül történő folyamatos működése alatt nem volt szükség karbantartó vagy javító munkálatokra.

A próbamérések során egymás után mért tesztminta és vakminta csúcsai megfelelő módon elkülönültek egymástól, ami helyesen megírt szekvenciára és a rendszer elemeinek jól összehangolt működésére utal.

A kísérlet során tesztelt kétféle méretű Sr specifikus kolonna közül a 40 μl töltettségűvel rendelkezőt választottam valódi minták vizsgálatához. A 40 μl -es kolonna Rb/Sr mátrixelválasztás

tesztelését követően kiderült, hogy az említett kolonna nagy mennyiségű mátrixot tartalmazó minták hatékony mátrixelválasztására alkalmas, adott működési paraméterek mellett.

Az így összeállt rendszer több szempontból is gazdaságosnak tekinthető: a kis térfogatú kolonna miatt kevesebb töltetet kell beszerezni, továbbá kisebb áramlási viszonyok miatt kevesebb oldószer és minta fogy, mely a ritka, értékes minták esetében nagy előnyt jelent. Emellett nagyszámú minták vizsgálatára is alkalmas.

A valódi (spárga) mintákban mért nyers adatokon elvégzett adatkiértékelés során alkalmazott korrekciós lépések hatását is megvizsgáltam és bebizonyítottam az egyes korrekciós lépések izotóparányokra gyakorolt előnyös hatását.

Az izotóparányok kiértékelését kétféleképpen elvégezve arra a következtetésre jutottam, hogy a két vakkorrekciós adatkiértékelési módszer nem különbözik szignifikánsan egymástól.

A valódi minták analízise során tapasztalt intenzitáscsökkenés a kolonna degradációjának volt köszönhető, mely hatással volt az egyes izotóparányok precizitására. Ennek ellenére 66 valódi minta pontos $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparány-mérését tudtam megvalósítani az említett kolonna segítségével, memóriahatás jelentkezése nélkül.

Végül, a magyar és osztrák spárga mintákban megmért $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparányok szerint a két országból származó minták statisztikailag különböznek egymástól.

6. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

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

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

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

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

7. ÖSSZEFOGLALÁS

Stabil izotópok mérésén alapuló technikák közül doktori munkám során az izotóphígítást és a stabil izotópok arányának eltérésén alapuló technikát alkalmaztam. Mindkét mérés technika esetén a vizsgálandó elem izotópjainak arányából határoztam meg a végeredményt. Ehhez azonban pontos és precíz mérési adatokra, az adatok minőségét biztosító szigorú mérési feltételekre és adatkiértékelési módszerekre volt szükség. A stabil izotópok mérésére alkalmas tömegspektrometriás technikák közül az ICPMS az, mely biztosítani tudja az előbbieken felsorolt követelményeket, emellett érzékeny, multiizotópos meghatározást tesz lehetővé rövid mérési idő alatt. Éppen ezért, az izotóphígítással egybekötött ónspeciációs vizsgálatokban és stroncium izotóparány mérések során is, az izotópok detektálását ICPMS-sel végeztem. Mindkét kísérlet során szükség van — az izotópok detektálását megelőzően — valamely elválasztástechnika beiktatására, mely segítségével megvalósítható a mérendő elem-specieszek egymástól történő elválasztása, valamint a mérendő elem dúsítása ill. a zavaró mintamátrix eliminálása.

A butil-ón komponensek vizsgálatához GC-ICPMS kapcsolt rendszert alkalmaztam. Mivel a mérés során gázhalmazállapotú minta jut a plazmába, ún. száraz plazma alakul ki. A száraz plazma működési paramétereinek optimuma eltér a nedves (porlasztásos mintabevitel során létrejött) plazma optimális működési paramétereitől, ezért azok hangolására szükség van. A GC-ICPMS rendszer hangolásához, a mérendő elemből stationer jelet előállítani munkaigényes feladat, ezért kísérleteim során 1 % xenon tartalmú argon gázt használtam a hangoláshoz. Arra kerestem a választ, hogy mely paraméterek vannak a legnagyobb hatással a mérendő jelére száraz plazma körülmények között, illetve hogy alkalmas-e a xenon a mérendő ón jelének modellezésére az adott mérési körülmények során. Az eredmények alapján kiderült, hogy a mérendő ón jelét leginkább, az ionképződést (pl. kicsatolt teljesítmény és a make up gáz áramlási sebesség) és ionbevitelt szabályozó paraméterek (pl. mintabeviteli mélység és az ionoptika) befolyásolják. Vizsgálataim során bebizonyosodott, hogy a kapcsolt rendszerben stationer jelként megjelenő xenon, alkalmas a viszonylag kis teljesítményű száraz plazma paramétereinek optimalizálására, valamint belső standardként is használható óntartalmú szerves komponensek mérésekor. A mérés során szerzett tapasztalataim azonban azt mutatják, hogy az 1 % Xe tartalmú Ar gáz a butil-ón komponensek gázkromatográfiás elválasztása során 60 %-os jelsuppressziót okoz, így alkalmazását érdemes az optimalás időszakára korlátozni, vagy a xenont más módon kell a rendszerbe juttatni.

Mivel tudomásom szerint, Magyarországon eddig még nem dolgoztak ki mérő módszert butil-ón komponensek vizsgálatára, az előbb említett, optimális működési paraméterekkel rendelkező GC-ICPMS módszert alkalmaztam Magyarországról származó dunai kagyló és üledék minták ónspeciációs analizisére. Egyedül, az Európai Unióban működő Dunavédelmi Nemzetközi

Bizottság (ICPDR) vizsgálta magyarországról származó dunai minták butil-ón (MBT, DBT és TBT) tartalmát. Az ICPDR által publikált adatok alapján a minták becsült, átlagos butil-ón koncentrációja kis érték (néhány *ppb*), ezért a komponensek mennyiségi meghatározásához izotóphígításos kalibrációt alkalmaztam. Az izotóphígítást egy ^{119}Sn izotópjában dúsított butil-ón komponenseket tartalmazó adalékkal végeztem el. A módszer segítségével az adalékolt mintában mért 118/119 ill. 120/119 ón izotóparány (és a minta, valamint az adalék bemért tömege) alapján megállapítottam a minták butil-ón koncentrációját, melyek az ICPDR által publikált eredményekkel összhangban vannak. Minden izotóparány mérés során számolni kell az izotóparány pontosságát befolyásoló — ICP-ben fellépő — tömegdiszkriminációs hatással is, ezért vizsgálataim során külső tömegtorzítási (lineáris) korrekciót alkalmaztam. A három butil-ón komponens közül az MBT (monobutil-ón) mennyisége mindkét mintatípusban meghaladja a többi butil-ón komponens mennyiségét.

Az édesvízi környezeti minták analízise mellett, az izotóphígítással egybekötött GC-ICPMS módszert, sósvízi környezetből származó minták butil-ón tartalmának rutin vizsgálatára is alkalmaztam. Az említett minták egy észak-spanyolországi tengeri öbölből származnak, ahol számos potenciális butil-ón (főleg TBT) szennyezőforrás található. A tengeri üledék, bióta és víz mintákra kapott eredmények alapján levonható az a következtetés, hogy a GC-ID-ICPMS módszer alkalmas a butil-ón komponensek rendkívül érzékeny, pontos és precíz, rutin analitikai vizsgálatára, az ún. belső tömegtorzítási korrekciót alkalmazva. Az öbölben megtalálható szennyezőforrások ellenére, a tengervíz mintákban kis (néhány *ppt*) butil-ón koncentráció mérhető, bár a vízminták 20 %-ának TBT tartalma meghaladja a USEPA által ajánlott 3 ng(Sn)/kg határértéket. Az üledék mintákban mért butil-ón komponensek koncentrációja 0,5 és 4 ng(Sn)/g közötti érték, kivételt képez az öböl egyik forgalmas halászhajó kikötőjéből származó üledékminta, melyben a többi mintához viszonyítva 100-szor több TBT-t és DBT-t, valamint 10-szer több MBT-t mértem. A pontszerű szennyezés valószínűleg, valamely TBT tartalmú festékkel kezelt halászhajó jelenlétének köszönhető. Megvizsgáltam az öbölben tenyésztett osztriga minták és az öböl természetes bioszférájában megtalálható tengeri sünnel, késkagyló és kékkagyló minták butil-ón tartalmát is. A mérési eredmények alapján megállapítható, hogy a tengervíz mintákban mért butil-ón koncentrációkhoz képest a biológiai minták közül, az osztriga mintákban jelentkezett a legnagyobb bioakkumuláció.

A GC-ID-ICPMS módszer alkalmasságát, különféle környezeti mintákban, kis koncentrációban jelenlevő butil-ón komponensek rutin meghatározására, leginkább a körvizsgálatokban való részvétellel lehet alátámasztani. Ezért, az általam elkészített 49 darab MBT, DBT és TBT tartalmú tesztmintát, különféle módon tároltam, és huszonnégy napon át tartó stabilitásvizsgálatnak vetettem alá. Arra kerestem a választ, az GC-ID-ICPMS módszer alkalmas-e a minták stabilitásának nyomonkövetésére és, hogy a komponensek mennyisége hogyan változik az

idővel. Az eredmények alapján megállapítottam, hogy a GC-ID-ICPMS technika megfelelő mérőmódszer az említett komponensek stabilitásának nyomonkövetésére és, hogy a különböző napokon mért butil-ón koncentrációk között nincs szignifikáns különbség. Így, az adott időintervallum figyelembevételével, a tesztminták alkalmasak körelemzésben történő vizsgálatra vagy laboratóriumi referencia mintának.

Doktori munkám során alkalmazott másik, stabil izotópok mérésén alapuló technika — a földrajzi eredet megállapítására alkalmas — stabil stroncium izotópok arányának mérése volt. A módszer alapja, hogy a 87-es tömegszámú stroncium izotóp a hosszú felezési idejű radioaktív ^{87}Rb izotóp β -bomlása által folyamatosan keletkezik a természetben, így a $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparány indikátora lehet a kornak, de választ adhat a geokémiai eredetre is. Ily módon arra kerestem a választ, hogy a Magyarországról és Ausztriából származó spárga minták megkülönböztethetők-e a bennük mért $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparány alapján. Ehhez, elvégeztem egy manuális működtetésű, on-line áramlóoldatos(FI)-Sr/mátrixelválasztás-MC-ICPMS kapcsolt rendszert automatizálását. Az automatizálás során új egységeket illesztettem a rendszerbe, és azok összehangolt, megbízható működését az Elan DCR-e ICPMS készülék szoftverének segítségével biztosítottam. Emellett, megnőveltem a Rb/Sr mátrixelválasztását végző, FI rendszer hatékonyságát, így kisebb minta- és oldószermennyiség felhasználására volt szükség. A mérési eredményekből kiderül, hogy az automatizált on-line FI-Sr/mátrixelválasztás-MC-ICPMS kapcsolt rendszer pontos, precíz $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparány mérésre alkalmas, így az osztrák marchfeldi régióból származó spárgaminták $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparányuk szerint elkülöníthetők a magyarországi spárga mintáktól. Megállapítottam továbbá, hogy a Sr időben változó jeléből származó mérési bizonytalanság kiküszöbölésére használt matematikai korrekciós lépések (pl. exponenciális törvényen alapuló tömegdiszkriminációs korrekció, Rb korrekció) hatással vannak a végeredmény pontosságára valamint, hogy a spárga minták mérése során tapasztalt jelintenzitás csökkenés a mátrixelválasztás során alkalmazott kolonna degradációjának köszönhető.

8. SUMMARY

Among the methods based on stable isotope measurements the techniques such as isotope dilution analysis and the analysis of isotope ratio variation were applied and introduced in this thesis. In both cases results were determined by the measurement of the isotope ratio of the studied element. In order to obtain accurate and precise isotope ratios an appropriate method of measurement and data process is indispensable. Since Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICPMS) is a sensitive, fast and multi-isotopic technique that can fulfil the mentioned requirements, it was applied for both the tin speciation and for the strontium isotope ratio analyses.

The investigation of butyl-tin species was carried out by Gas Chromatography-(GC)-ICPMS. Since in this coupled technique gas phase samples are introduced to the plasma a so-called 'dry plasma' generates in the ion source. The optimal settings of some instrument parameters for dry plasma differ from the optimal settings for wet plasma condition, therefore tuning of these parameters is necessary. Generation a steady signal of the studied element is a tedious task, therefore a 1 % xenon (Xe) containing argon (Ar) gas was applied as tuning gas providing continuous Xe signal for the optimization. Instrumental parameters, that have the main effect on the analysed signal in dry plasma condition, and the xenon, that might be a good indicator of the tin (Sn) signal during the ICP-MS tuning process, were studied. It was found that ion generating (plasma power and make up gas) and ion transfer (sample depth and ion optics) parameters effect the most the tin signal, moreover it was also proofed that continuous xenon signal is suitable for the optimization of low power dry plasma parameters and for being an internal (drift) standard during the analysis of organotin compounds. Although, it has to be mentioned that the mixed carrier gas caused 60 % signal suppression during the GC separation of the butyl-tin species. As a conclusion, it is suggested to restrict the usage of this tuning gas to the period of tuning or to find an alternative way of introduction (e.g. make up).

My further aid was to apply the above-mentioned GC-ICPMS system with the optimized settings for tin speciation analysis in Hungarian freshwater sediment and mussel samples. To the best of my knowledge there were no methods developed for the determination of butyl-tin compounds in Hungary before, only the International Commission for the Protection of the Danube River (ICPDR) has been investigated monobutyl- (MBT), dibutyl- (DBT) and tributyl-tin (TBT) in environmental samples derive from the Hungarian part of the Danube. In order to be able to quantify the low ng(Sn)/kg level of butyl-tin concentration in the samples collected from the Danube at Paks, I applied isotope dilution analysis (IDA) for quantification. For this purpose a ¹¹⁹Sn enriched MBT, DBT and TBT containing spike solution was used. By means of this method the butyl-tin concentration in the samples could be determined by the measurement of 118/119 and

120/119 tin isotope ratios (by means of other known parameters). The results were in good agreement with those published by the ICPDR in 2008. Besides the good performance of the IDA mass discrimination arises in the ion source (ICP) has to be taken into account. In order to eliminate this phenomenon I applied external mass bias correction during analysis. In the light of the results it can be assumed that the concentration of MBT in both sediment and mussel samples exceeded the concentration of the other two species.

Next to the analysis of freshwater environmental samples the isotope dilution (ID)-GC-ICPMS method was applied with internal mass bias correction for the routine determination of butyl-tin compounds in marine environmental samples collected from the Castropol bay (North Spain). Besides the numerous contamination sources in that area, low ng(Sn)/kg concentration level of butyl-tin compounds were measured in seawater samples, although 20 % of them exceeded the limit of 3 ng(Sn)/kg TBT recommended by the USEPA. The butyl-tin concentration found in sediment samples ranged between 0.5-4 ng(Sn)/kg, except one sample collected from an old marina that contained 100-times higher TBT and DBT and 10-times higher MBT concentration which indicates other contaminated areas in the bay. Among the biological samples the highest bioaccumulation was observed in the oyster samples related to the butyl-tin concentration measured in the surrounding seawater.

In a third experiment I investigated the suitability of GC-ID-ICPMS method for tracking the 24-days stability of butyl-tin species in a homemade test solution. On the basis of the results it can be concluded that the GC-ID-ICPMS is convenient for tracking the stability of the compounds. Since all of the three butyl-tin compounds stayed stable during the given period, the test sample can serve as a laboratory reference material or as a test material in interlaboratory investigations.

The other method based on stable isotope ratio measurement I applied in this thesis was the analysis of strontium isotope ratio variation in asparagus samples possessing different geological origin. The method based on the variation of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio in nature due to the radioactive β - decay of ^{87}Rb to ^{87}Sr . For the determination of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio in Hungarian and Austrian origin asparagus samples the automation and miniaturization of an on-line flow injection Sr/matrix separation-MC-ICPMS technique was fulfilled. In this way accurate and precise $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios were obtained, thus the asparagus samples grown in the Marchfeld region (Austria) could be statistically distinguished from the samples collected from Hungary. The worse precision and incoherent $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio obtained in Hungarian samples indicate that these samples might grow in geologically different soils. Moreover, it was concluded that the data correction process applied had a major affect on the accuracy of the results and that the degradation of the Sr-specific column used for matrix elimination causes drastic decline in signal intensity.

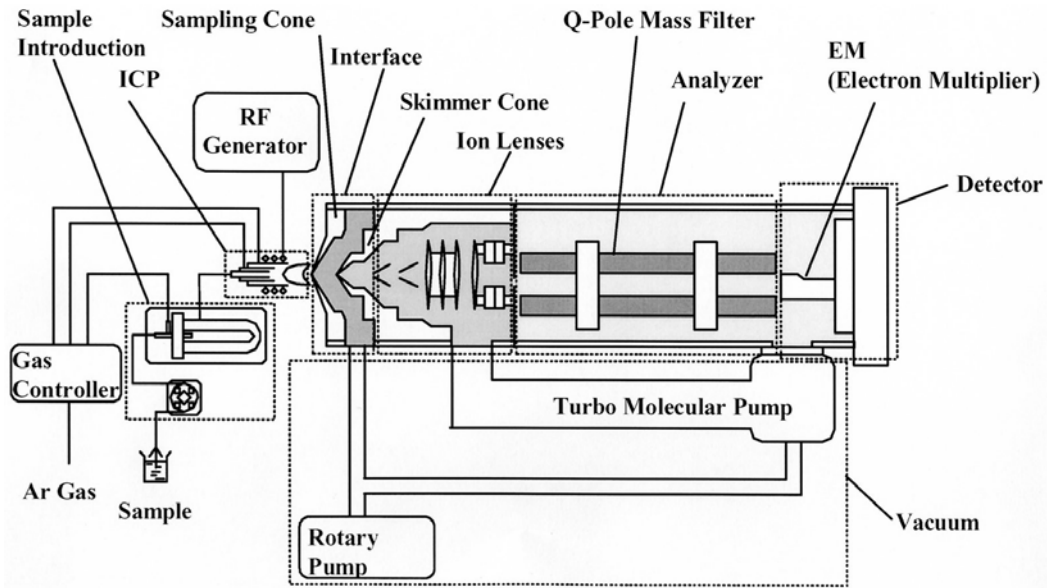
I. MELLÉKLET

I.1. Izotópok mérésére alkalmas analitikai technikák

Módszer	Előnyök	Hátrányok	Elsődleges alkalmazási területek
Tömegspektrometria (MS)	Izotóparány mérésre alkalmas Precíz és érzékeny	Memória hatásokkal terhelt Nagyvákuum igény Költséges	Pontos relatív izotópgyakoriság meghatározása Izotóphígítás Nyomelem-analitika Metrológia
Magmágneses Rezonancia (NMR)	Egyetlen atommag nyomon követése Kémiai kötések azonosítása H és C érzékeny	Kizárólag páratlan magspinnel rendelkező atomokat érzékel Nem alkalmas relatív izotópgyakoriság mérésére	Biokémiai reakció tanulmányozása Intramolekuláris izotóphatások mérése Szintézis termék azonosítása
Optikai módszerek (FTIR, AED, stb)	Viszonylag olcsó műszerezettség Könnyen adaptálható rutin alkalmazásra Alkalmassá tehető terepmunkára	Sok esetben kevésbé érzékeny az MS-nél	H, C, N, O és nemesgázok izotópvizsgálata D és ¹⁵ N analízis Reakciókinetikai vizsgálatok <i>In situ</i> vizsgálatok
Nukleáris, sűrűség és egyéb jelenségen alapuló módszerek csoportja	Képesek lehetnek specifikus problémák megoldására Egyes esetekben könnyebb, olcsóbb megoldást kínálnak	A nukleáris módszerek precizitása általában több nagyságrenddel kisebb az MS-ekénél, valamint A vizsgálatok többségében a γ -sugárral kezelt minták radioaktívvá válnak	D ₂ O vizsgálat <i>In situ</i> vizsgálatok (Neutron Aktivációs analízis, NA)

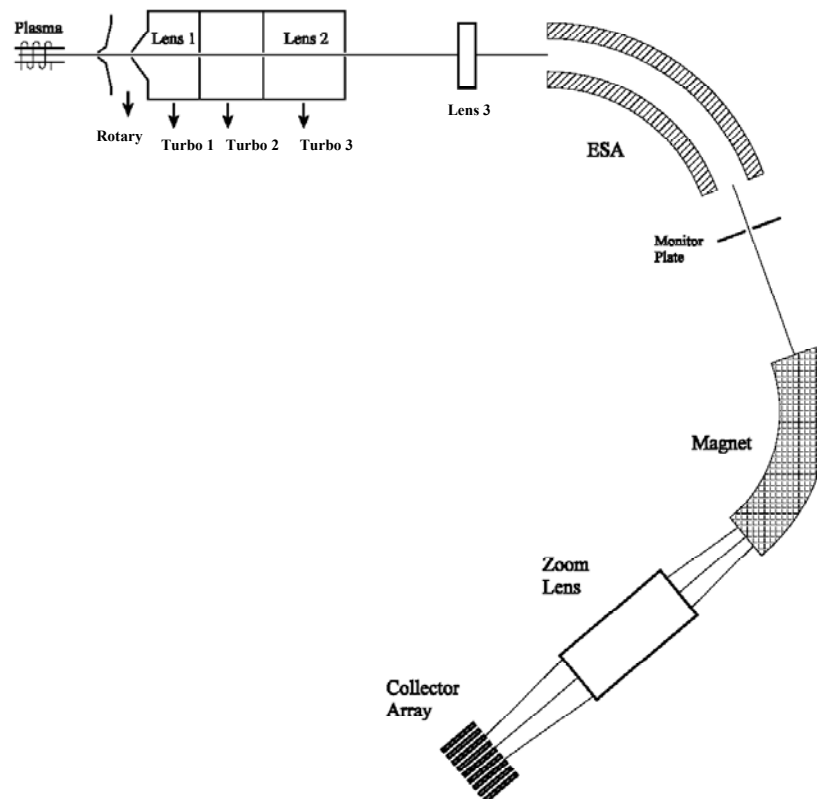
Forrás: [Roth 1997]

I.2. Kvadrupól (a) és kettős fókuszálású (b) tömegspektrométerrel felszerelt ICP-MS készülékek sematikus rajza



Forrás: [Agilent_1 2004]

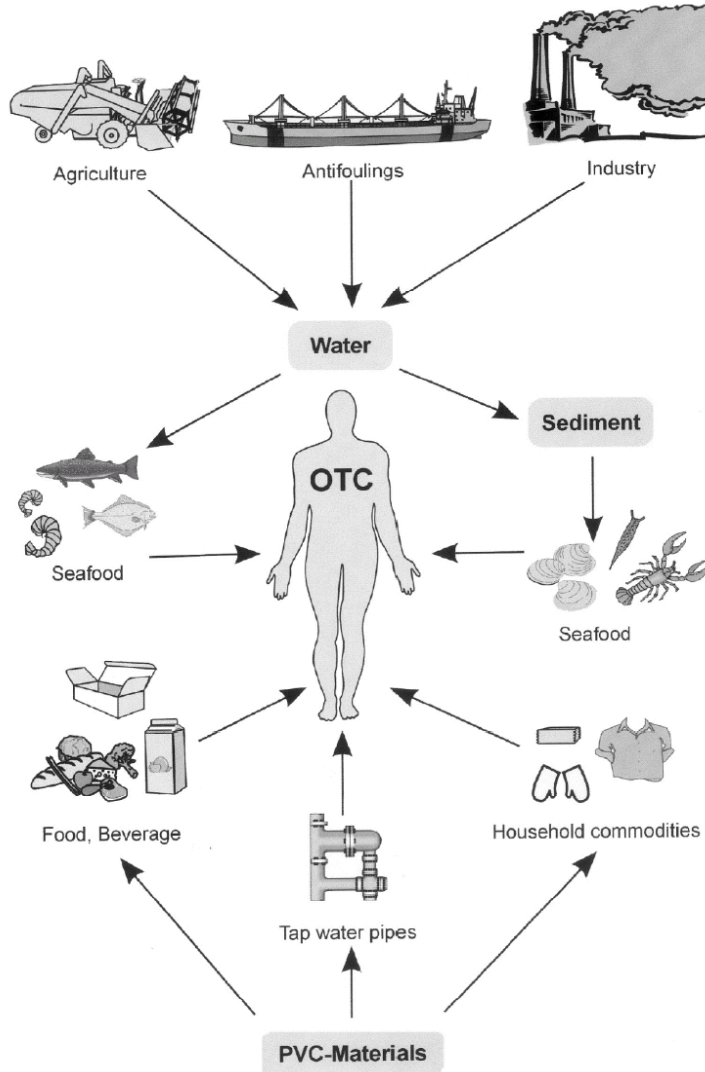
a.) ICP-Q-MS sematikus rajza



Forrás: [Nu_Instruments_Ltd 2005]

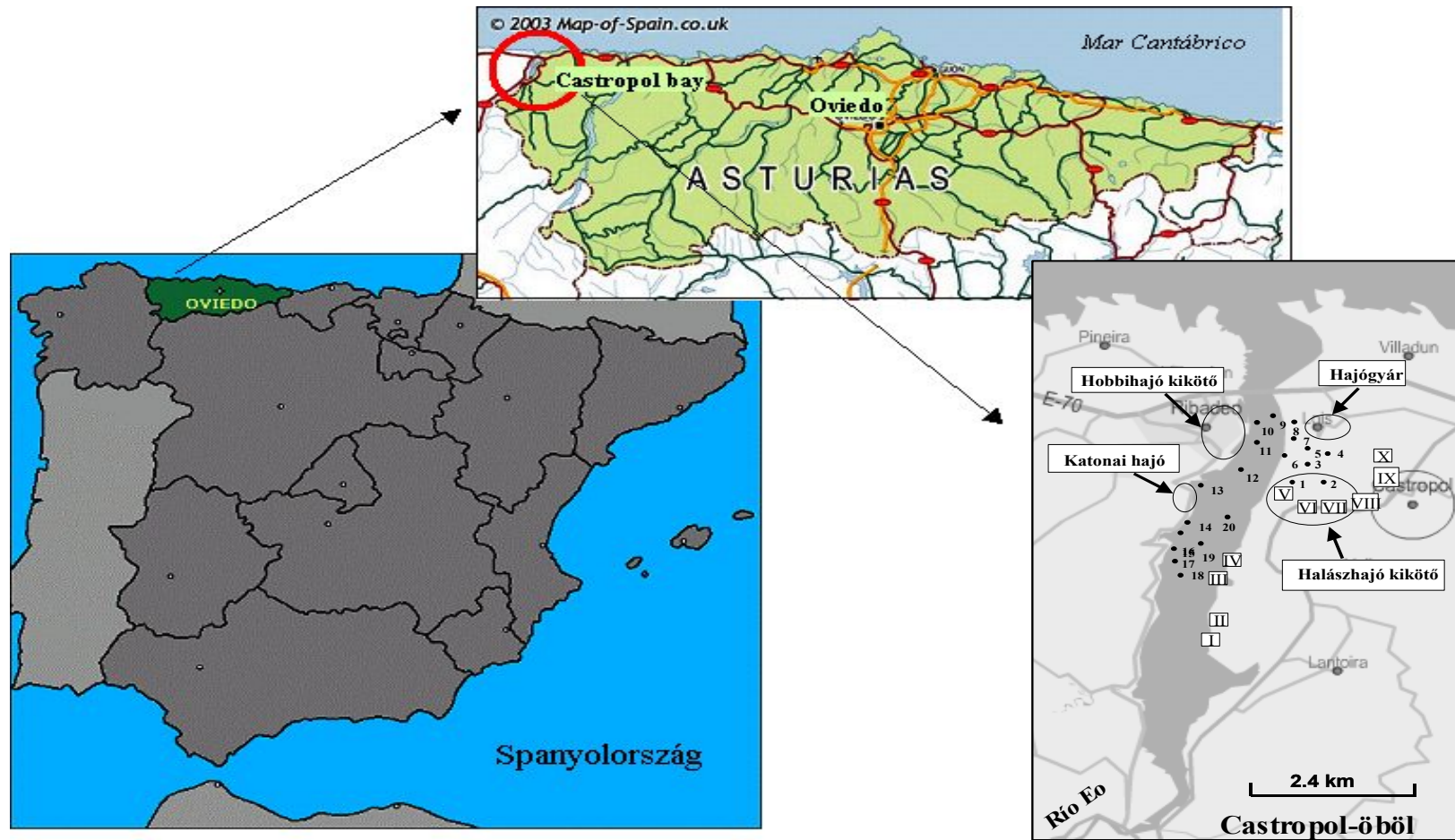
b.) MC-ICP-MS sematikus rajza (Nier-Johnson elrendezés)

I.3. Szerves ón komponensek (Organic Tin Compounds, OTC) általános szennyező forrásai az emberi szervezetre számára



Forrás: [Hoch 2001]

I.4. Az észak-spanyolországi Asztúria tartományában található Castropol-tengeröböl apály idején; az 1-20-ig számozott pontok a vízminta vételi helyeket, míg a négyzet alakú számozott pontok az üledék minták mintavételi helyét jelölik



II. MELLÉKLET

Irodalomjegyzék

- Abalos M., Bayona J.-M., Compañó R., Granados M., Leal C., Prat M.-D. (1997): Analytical procedures for the determination of organotin compounds in sediment and biota: a critical review. *Journal of Chromatography A*, 788 1-49. p.
- Adelman D., Hinga K. R., Pilson M. E. Q. (1990): Biochemistry of butyltins in an enclosed marine ecosystem. *Environmental Science & Technology*, 24 1027-1032. p.
- Agilent_1. "Agilent 7500 ICP-MS hardware manual." 1-339, 2004.
- Agilent_2. "Quick Guide to Tuning the Agilent 7500c and 7500ce ORS ICP-MS Instruments for Environmental and Other High Matrix Applications A tuning supplement." 29, 2005.
- Aguerre S., Bancon-Montigny C., Lespes G., Potin-Gautier M. (2000): Solid phase microextraction (SPME): a new procedure for the control of butyl- and phenyltin pollution in the environment by GC-FPD. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2 263-268. p.
- Aguerre S., Lespes G., Desauziers V., Potin-Gautier M. (2001): Speciation of organotins in environmental samples by SPME-GC: comparison of four specific detectors: FPD, PFPD, MIP-AES and ICP-MS *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 16 263 - 269. p.
- Albarede F., Telouk P., Blichert-Toft J., Boyet M., Agranier A., Nelson B. (2004): Precise and accurate isotopic measurements using multiple-collector ICPMS. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68 2725-2744. p.
- Alder J. F., Bombelka R. M., Kirkbright G. F. (1980): Electronic excitation and ionization temperature measurements in a high frequency inductively coupled argon plasma source and the influence of water vapour on plasma parameters. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 35 163-175. p.
- Almeida M. C., Vasconcelos M. T. S. D. (2001): ICP-MS determination of strontium isotope ratio in wine in order to be used as a fingerprint of its regional origin. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 16 607-611. p.
- Alzieu C., Sanjuan J., Michel P., Borel M., Dreno J. P. (1989): Monitoring and assesment of butyltins in Atlantic coastal waters. *Marine Pollution Bulletin*, 20 22-26. p.
- Alzieu C. L., Sanjuan J., Deltreil J. P., Borel M. (1986): Tin contamination in Arcachon Bay: Effects on oyster shell anomalies. *Marine Pollution Bulletin*, 17 494-498. p.
- Antizar-Ladislao B. (2008): Environmental levels, toxicity and human exposure to tributyltin (TBT)-contaminated marine environment. A review. *Environment International*, 34 292-308. p.
- Appel K. E. (2004): Organotin Compounds: Toxicokinetic Aspects. *Drug Metabolism Reviews*, 36 763 - 786. p.
- Appelblad P. K., Rodushkin I., Baxter D. C. (2001): Sources of uncertainty in isotope ratio measurements by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 73 2911-2919. p.
- Ashby J. R., Craig P. J. (1989): New method for the production of volatile organometallic species for analysis from the environment; some butyl tin levels in U.K. sediments. *The Science of The Total Environment*, 78 219-232. p.
- Azenha M. A., Evangelista R., Martel F., Vasconcelos M. T. (2004): Estimation of the human intestinal permeability of butyltin species using the Caco-2 cell line model. *Food and Chemical Toxicology*, 42 1431-1442. p.
- Balcaen L., Schrijver I. D., Moens L., Vanhaecke F. (2005): Determination of the ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr isotope ratio in USGS silicate reference materials by multi-collector ICP-mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry*, 242 251-255. p.

- Barbaste M., Robinson K., Guilfoyle S., Medina B., Lobinski R. (2002): Precise determination of the strontium isotope ratios in wine by inductively coupled plasma sector field multicollector mass spectrometry (ICP-SF-MC-MS). *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2 135-137. p.
- Batley G. E. "The distribution and fate of tributyltin in the marine environment." In *Tributyltin: A Case Study of an Environmental Contaminant*, edited by De Mora S. J., 139-165. Cambridge: Cambridge University Press, 1996.
- Beauchemin D. (2004): Determination of the most precise isotope ratios from transient signals in inductively coupled plasma mass spectrometry. *Canadian Journal of Analytical Sciences and Spectroscopy*, 49 436-443. p.
- Becker-van Slooten K., Tarradellas J. (1995): Organotins in Swiss lakes after their ban - Assessment of water, sediment, and Dreissena-polymorpha contamination over a 4-year period. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 29 384-392. p.
- Becker J. S. (2002): State-of-the-art and progress in precise and accurate isotope ratio measurements by ICP-MS and LA-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 17 1172-1185. p.
- Becker J. S. (2005): Recent developments in isotope analysis by advanced mass spectrometric techniques. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 20 1173-1184. p.
- BIPM. "The first meeting of the BIPM CCQM." Sevres, France, 1995.
- BIPM. "Amendment from the fourth meeting of the BIPM CCQM." Sevres, France, 1998.
- Birck J. L. (2001): The precision and sensitivity of thermal ionisation mass spectrometry (TIMS): An overview of the present status. *Geostandards Newsletter-the Journal of Geostandards and Geoanalysis*, 25 253-259. p.
- Boulyga S. F., Becker J. S. (2002): Improvement of abundance sensitivity in a quadrupole-based ICP-MS instrument with a hexapole collision cell. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 17 1202-1206. p.
- Bouyssiére B., Szpunar J., Lobinski R. (2002): Gas chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometric detection in speciation analysis. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 57 805-828. p.
- Bryan G. W., Gibbs P. E., Hummerstone L. G., Burt G. R. (1986): The decline of the gastropod *Nucella lapillus* around south-west England: Evidence for the effect of tributyltin from antifouling paints. *Journal of the Marine Biological Association of the UK*, 66 611-640. p.
- Bulten E. J., Meinema H. A. "Metals and Their Compounds." In *Elements and their Compounds in the Environment*, edited by Merian E., 1774. Weinheim: Wiley-VCH, 2004.
- Burgoyne T. W., Hieftje G. M., Hites R. A. (1997): Space Charge Evaluation in a Plasma-Source Mass Spectrograph. *Analytical Chemistry*, 69 485-489. p.
- Cai Y., Alzaga R., Bayona J. M. (1994): In situ Derivatization and Supercritical Fluid Extraction for the Simultaneous Determination of Butyltin and Phenyltin Compounds in Sediment. *Anal. Chem.*, 66 1161-1167. p.
- Calderone G., Guillou C. (2008): Analysis of isotopic ratios for the detection of illegal watering of beverages. *Food Chemistry*, 106 1399-1405. p.
- Camel V. (2003): Solid phase extraction of trace elements. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 58 1177-1233. p.
- Capo R. C., Stewart B. W., Chadwick O. A. (1998): Strontium isotopes as tracers of ecosystem processes: theory and methods. *Geoderma*, 82 197-225. p.
- Caricchia A. M., Chiavarini S., Cremisini C., Fantini M., Morabito R. (1992): Monitoring of organotins in the La Spezia Gulf--II. Results of the 1990 sampling campaigns and concluding remarks. *The Science of The Total Environment*, 121 133-144. p.
- Caricchia A. M., Chiavarini S., Cremisini C., Morabito R., Scerbo R. (1994): Influence of storage conditions on the determination of organotin in mussels. *Analytica Chimica Acta*, 286 329-334. p.

- Carpinteiro Botana J., Rodil Rodríguez R., Carro Díaz A. M., Lorenzo Ferreira R. A., Cela Torrijos R., Rodríguez Pereiro I. (2002): Fast and simultaneous determination of tin and mercury species using SPME, multicapillary gas chromatography and MIP-AES detection. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 8 904-907. p.
- Caughlin B. L., Blades M. W. (1987): Effect of wet and dry nebulizer gas on the spatial distribution of electron density. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 42 353-360. p.
- Champ M., Pugh W. (1987): Tributyltin Antifouling Paints: Introduction and Overview. *Oceans*, 19 1296 - 1308. p.
- Chien L.-C., Hung T.-C., Choang K.-Y., Yeh C.-Y., Meng P.-J., Shieh M.-J., Han B.-C. (2002): Daily intake of TBT, Cu, Zn, Cd and As for fishermen in Taiwan. *The Science of The Total Environment*, 285 177-185. p.
- Chiron S., Roy S., Cottier R., Jeannot R. (2000): Speciation of butyl- and phenyltin compounds in sediments using pressurized liquid extraction and liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 879 137-145. p.
- Conelly N. G., Damhus T., Hartshorn R. M., Hutton E. T. "Nomenclature of Inorganic Chemistry: IUPAC Recommendations 2005." RSC, 2005.
- Coplen T. B., Bohlke J. K., De Bièvre P., Ding T., Holden N. E., Hopple J. A., Krouse H. R., Lambert A., Peiser H. S., Revesz K., Rieder S. E., Rosman K. J. R., Roth E., Taylor P. D. P., Vocke R. D., Xiao Y. K. (2002): Isotope-abundance variations of selected elements - (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 74 1987-2017. p.
- de la Calle-Gutiñas M. B., Scerbo R., Chiavarini S., Quevauviller P., Morabito R. (1997): Comparison of Derivatization Methods for the Determination of Butyl- and Phenyl-tin Compounds in Mussels by Gas Chromatography. *Applied Organometallic Chemistry*, 11 693-702. p.
- De Laeter J. R., Bohlke J. K., De Bièvre P., Hidaka H., Peiser H. S., Rosman K. J. R., Taylor P. D. P. (2003): Atomic weights of the elements: Review 2000 - (IUPAC technical report). *Pure and Applied Chemistry*, 75 683-800. p.
- De Leenheer A. P., Thienpont L. M. (1992): Application of isotope dilution-mass spectrometry in clinical chemistry, pharmacokinetics, and toxicology. *Mass Spectrometry Reviews*, 11 249-307. p.
- Deb P. C., Chakraborty B. C., Samui A. B., Sankholkar S. C. (1987): Studies on tri-n-butyltin methacrylate (TBTM) .4. Antifouling composition based on copolymers of tri-n-butyltin methacrylate and methyl-methacrylate. *Journal of Applied Polymer Science*, 37 775-783 p.
- Dietz C., Sanz J., Sanz E., Muñoz-Olivas R., Cámara C. (2007): Current perspectives in analyte extraction strategies for tin and arsenic speciation. *Journal of Chromatography A*, 1153 114-129. p.
- Douthitt C. B. (2008): The evolution and applications of multicollector ICPMS (MC-ICPMS). *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 390 437-440. p.
- EA2/03. "European cooperation for accreditation of laboratories guidance, interlaboratory comparison." 1996.
- Ebdon L., Hill S. J., Rivas C. (1998a): Lead speciation in rainwater by isotope dilution-high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 53 289-297. p.
- Ebdon L., Hill S. J., Rivas C. (1998b): Organotin compounds in solid waste: a review of their properties and determination using high-performance liquid chromatography. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 17 277-288. p.
- Ebdon L., Pitts L., Cornelis R., Crews H., Donard O. F. X., Quevauviller P. "Trace Element Speciation for Environment, Food and Health." RSC, 2001.
- Ehrlich S., Gavrieli I., Dor L.-B., Halicz L. (2001): Direct high-precision measurements of the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotope ratio in natural water, carbonates and related materials by multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS). *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 12 1389-1392. p.

- EK-Határozat. "Az Európai Parlament és a Tanács 2455/2001/EK határozata (2001. november 20.) a vízpolitika területén az elsőbbségi anyagok jegyzékének megállapításáról és a 2000/60/EK irányelv módosításáról." 2001.
- EK-Irányelv. "Az Európai Parlament és a Tanács 2000/60/EK irányelve (2000. október 23.) a vízpolitika terén a közösségi fellépés kereteinek meghatározásáról." 2001.
- EK-Rendelet_1. "Az Európai Parlament és a Tanács 178/2002/EK rendelete az élelmiszerjog általános elveiről és követelményeiről, az Európai Élelmiszerbiztonsági Hatóság létrehozásáról és az élelmiszerbiztonságra vonatkozó eljárások megállapításáról." edited by Lapja A. E. U. H., 463-486, 2002.
- EK-Rendelet_2. "A Tanács 692/2003/EK Rendelete a mezőgazdasági termékek és élelmiszerek földrajzi jelzéseinek és eredetmegjelöléseinek oltalmáról szóló 2081/92/EGK rendelet módosításáról." 454-460: Az Európai Unió Hivatalos Lapja, 2003.
- EURACHEM/CETAC_Guide. "Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement." edited by Eurachem/Cetac, 1-126, 2000.
- Fatoki O. S. (1997): Biomethylation in the natural environment: A review. *South African Journal of Science*, 93 366-370. p.
- Faure G., Mensing T. M. "Isotopes: Principles and Application." Wiley, 2004.
- Fent K. (1996a): Ecotoxicology of organotin compounds. *Critical Reviews in Toxicology*, 26 3-117. p.
- Fent K. "Organotins in municipal wastewater and sludge." In *Organotins - Environmental Fate and Effects*, edited by Champ M. A. and Seligman P. F., 1-25. London: Chapman and Hall, 1996b.
- Ferrarello C. N., Ruiz Encinar J., Centineo G., García Alonso J. I., Fernández de la Campa M. R., Sanz-Medel A. (2002): Comparison of three different ICP-MS instruments in the study of cadmium speciation in rabbit liver metallothionein-1 using reversed-phase HPLC and post-column isotope dilution analysis. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 17 1024 - 1029. p.
- Fifield L. K. (2000): Advances in accelerator mass spectrometry. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 172 134-143. p.
- Fortunato G., Mumić K., Wunderli S., Pillonel L., Bosset J. O., Gremaud G. (2004): Application of strontium isotope abundance ratios measured by MC-ICP-MS for food authentication. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 19 227-234. p.
- Förstel H. (2007): The natural fingerprint of stable isotopes—use of IRMS to test food authenticity. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 388 541-544. p.
- Gallagher P. A., Evans O. M., Parks A. N., Schwegel C. A., Ackerman A. H., Creed J. T., Wilbur S. "Speciation of non-pesticidal organotin compounds using gas chromatography with inductively coupled plasma-mass spectrometry." In *European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry*. Garmisch-Partenkirchen, Germany, 2003.
- Gallego-Gallegos M., Liva M., Olivás R. M., Cámara C. (2006): Focused ultrasound and molecularly imprinted polymers: A new approach to organotin analysis in environmental samples. *Journal of Chromatography A*, 1114 82-88. p.
- Galler P. "Development of an In-line Rb/Sr Separation Method for ^{87/86}Sr Isotope Ratio Determination by ICP-MS." Diplomamunka, BOKU Wien, 2004.
- Galler P., Limbeck A., Boulyga S. F., Stingeder G., Hirata T., Prohaska T. (2007): Development of an On-Line Flow Injection Sr/Matrix Separation Method for Accurate, High-Throughput Determination of Sr Isotope Ratios by Multiple Collector-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*, 79 5023-5029. p.
- Galler P., Limbeck A., Uveges M., Prohaska T. (2008): Automation and miniaturization of an on-line flow injection Sr/matrix separation method for accurate, high throughput determination of Sr isotope ratios by MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 23 1388-1391. p.

- García-Ruiz S., Moldovan M., Fortunato G., Wunderli S., Garcia Alonso J. I. (2007a): Evaluation of strontium isotope abundance ratios in combination with multi-elemental analysis as a possible tool to study the geographical origin of ciders. *Analytica Chimica Acta*, 590 55-66. p.
- García-Ruiz S., Moldovan M., García Alonso J. I. (2007b): Large volume injection in ion chromatography: Separation of rubidium and strontium for on-line inductively coupled plasma mass spectrometry determination of strontium isotope ratios. *Journal of Chromatography A*, 1149 274-281. p.
- García-Ruiz S., Moldovan M., García Alonso J. I. (2008): Measurement of strontium isotope ratios by MC-ICP-MS after on-line Rb–Sr ion chromatography separation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1 84-93. p.
- Ghidini S., Ianieri A., Zanardi E., Conter M., Boschetti T., Iacumin P., Bracchi P. G. "Stable isotopes determination in food authentication: a review." In *Annali della Facoltà di Medicina Veterinaria* 193-204, 2006.
- Giuseppe Centineo P. R.-G. E. B. G. J. I. G. A. A. S.-M. (2004): Simultaneous determination of mono-, di- and tributyltin in environmental samples using isotope dilution gas chromatography mass spectrometry. *Journal of Mass Spectrometry*, 39 485-494. p.
- Graustein W. C., Armstrong R. L. (1983): The Use of Strontium-87/Strontium-86 Ratios to Measure Atmospheric Transport into Forested Watersheds. *Science*, 219 289-292. p.
- Günther-Leopold I., Wernli B., Kopajtic Z., Günther D. (2004): Measurement of isotope ratios on transient signals by MC-ICP–MS. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 378 241-249. p.
- Harrington C. F., Eigendorf G. K., Cullen W. R. (1998): The use of High-Performance Liquid Chromatography for the Speciation of Organotin Compounds. *Applied Organometallic Chemistry*, 10 339-362. p.
- Heidrich D. D., Steckelbroeck S., Klingmuller D. (2001): Inhibition of human cytochrome P450 aromatase activity by butyltins. *Steroids*, 66 763-769. p.
- Heumann K. G. "Elemental Species Analysis with Isotope Dilution Mass Spectrometry." In *Metal Speciation in the Environment*, edited by Broekaert J. A. C., Gücer S. and Adams F., 153-168. Berlin: Springer-Verlag, 1990.
- Heumann K. G. (1992): Isotope dilution mass spectrometry (IDMS) of the elements. *Mass Spectrometry Reviews*, 11 41-67. p.
- Heumann K. G., Gallus S. M., Rädlinger G., Vogl J. (1998): Precision and accuracy in isotope ratio measurements by plasma source mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 13 1001–1008. p.
- Hinojosa Reyes L., Moreno Sanz F., Herrero Espílez P., Marchante-Gayón J. M., García Alonso J. I., Sanz-Medel A. (2004): Biosynthesis of isotopically enriched selenomethionine: application to its accurate determination in selenium-enriched yeast by isotope dilution analysis-HPLC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 19 1230 - 1235. p.
- Hintelmann H., Evans R. D. (1997): Application of stable isotopes in environmental tracer studies - Measurement of monomethylmercury (CH₃Hg⁺) by isotope dilution ICP-MS and detection of species transformation. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 358 378-385. p.
- Hintelmann H., Keppel-Jones K., Evans R. D. (2000): Constants of mercury methylation and demethylation rates in sediments and comparison of tracer and ambient mercury availability. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 19 2204–2211. p.
- Hoch M. (2001): Organotin compounds in the environment -- an overview. *Applied Geochemistry*, 16 719-743. p.
- Holden N. E. (1990): Total half-lives for selected nuclides. *Pure and Applied Chemistry*, 62 941-958. p.
- Honlap_1. *Joint Danube Survey 2 Final Scientific Report 2008* [cited. Available from http://www.icpdr.org/jds/files/ICPDR_Technical_Report_for_web_low_corrected.pdf].
- Honlap_2. *Sources, consumer exposure and risk of organotin contamination in seafood, Final Report of the European Commission Research Project 'OT Safe' 2004* [cited. Available

- from http://www.ivm.vu.nl/images_upload/CA7F7950-8A0D-4D37-849980BED00900EE.pdf.
- Horwitz E. P., Chiarizia R., Dietz M. L. (1992): A novel strontium-selective extraction chromatographic resin. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 10 p.
- Horwitz E. P., Dietz M. L., Fisher D. E. (1991): Separation and preconcentration of strontium from biological, environmental, and nuclear waste samples by extraction chromatography using a crown ether. *Analytical Chemistry*, 63 522-525. p.
- Huggett R. J., Unger M. A., Seligman P. F., Valkirs A. O. (1992): ES&T Series: The marine biocide tributyltin. Assessing and managing the environmental risks. *Environmental Science and Technology*, 26 232-237. p.
- Huo D., Kingston H. M. (2000): Correction of Species Transformations in the Analysis of Cr(VI) in Solid Environmental Samples Using Speciated Isotope Dilution Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*, 72 5047-5054. p.
- Inagaki K., Takatsu A., Watanabe T., Aoyagi Y., Okamoto K. (2003): Species-specific isotope dilution analysis of mono-, di, and tri-butyltin compounds in sediment using gas chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry with synthesized ¹¹⁸Sn-enriched butyltins. *Analyst*, 128 265 - 272. p.
- ISO/IEC_43. "Proficiency testing by interlaboratory comparisons, Part 1: Development and operation of proficiency testing schemes." 1997.
- Jakubowski N., Feldmann I., Stuewer D. (1993): Diagnostic investigations of aerosols with varying water content in inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 8 969 - 977. p.
- Jeannot M. A., Cantwell F. F. (1996): Solvent Microextraction into a Single Drop. *Anal. Chem.*, 68 2236-2240. p.
- Jha A. N., Hagger J. A., Hill S. J. (2000): Tributyltin induces cytogenetic damage in the early life stages of the marine mussel, *Mytilus edulis*. *Environmental and molecular mutagenesis*, 35 343-350. p.
- Kawasaki A., Oda H., Hirata T. (2002): Determination of strontium isotope ratio of brown rice for estimating its provenance. *Soil Science and Plant Nutrition*, 48 635-640. p.
- Kim A. W., Foulkes M. E., Ebdon L., Hill S. J., Patience R. L., Barwise A. G., Rowland S. J. (1992): Communications. Construction of a capillary gas chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry transfer line and application of the technique to the analysis of alkyllead species in fuel. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 7 1147 - 1149. p.
- Krachler M., Zheng J., Fisher D., Shotyka W. (2004): Novel calibration procedure for improving trace element determinations in ice and water samples using ICP-SMS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 19 1017-1019. p.
- Kreschollek T., Holcombe J. A. (2007): Dry analyte introduction system for ICP-MS optimization utilizing a dry plasma. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 22 171 - 174. p.
- Krupp E., Pécheyran C., Meffan-Main S., Donard O. X. (2004): Precise isotope-ratio determination by CGC hyphenated to ICP- MCMS for speciation of trace amounts of gaseous sulfur, with SF₆ as example compound. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 378 250-255. p.
- Latkoczy C., Prohaska T., Stingeder G., Teschler-nicola M. (1998): Strontium isotope ratio measurements in prehistoric human bone samples by means of high-resolution inductively coupled plasma mass spectrometry (HR-ICP-MS). *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 13 561 - 566. p.
- Latkoczy C., Prohaska T., Watkins M., Teschler-Nicola M., Stingeder G. (2001): Strontium isotope ratio determination in soil and bone samples after on-line matrix separation by coupling ion chromatography (HPIC) to an inductively coupled plasma sector field mass spectrometer (ICP-SFMS). *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 8 806-811. p.
- Laughlin R. B., French W., Guard H. E. (1986): Accumulation of bis(tributyltin) oxide by the marine mussel *Mytilus edulis*. *Environmental Science and Technology*, 20 884-890. p.

- Leslie P. H. (1952): The estimation of population parameters from data obtained by means of the capture-recapture method. II. The estimation of total numbers. *Biometrika*, 39 363-368. p.
- Limbeck A., Handler M., Neuberger B., Klatzer B., Puxbaum H. (2005): Carbon-Specific Analysis of Humic-like Substances in Atmospheric Aerosol and Precipitation Samples. *Analytical Chemistry*, 77 7288-7293. p.
- Maguire R. J., Tkacz R. J., Chau Y. K., Bengert G. A., Wong P. T. S. (1986): Occurrence of organotin compounds in water and sediment in Canada. *Chemosphere*, 15 253-274. p.
- Mahoney P. P., Ray S. J., Li G., Hieftje G. M. (1999): Preliminary Investigation of Electrothermal Vaporization Sample Introduction for Inductively Coupled Plasma Time-of-Flight Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*, 71 1378-1383. p.
- Marcic C., Lespes G., Potin-Gautier M. (2005): Pressurised solvent extraction for organotin speciation in vegetable matrices. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 382 1574-1583. p.
- Markwitz A., Grambole D., Herrmann F., Trompeter W. J., Dioses T., Gaudie R. W. (2000): Reliable micro-measurement of strontium is the key to cracking the life-history code in the fish otolith. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 168 109-116. p.
- Mayya V., Han D. K. (2006): Proteomic applications of protein quantification by isotope-dilution mass spectrometry. *Expert Review of Proteomics*, 3 597-610. p.
- McPhail D. (2006): Applications of Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) in Materials Science. *Journal of Materials Science*, 41 873-903. p.
- Meija J., Caruso J. A. (2004): Deconvolution of isobaric interferences in mass spectra. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 15 654-658. p.
- Meija J., Centineo G., Alonso J. I. G., Sanz-Medel A., Caruso J. A. (2005): Interpretation of butyltin mass spectra using isotope pattern reconstruction for the accurate measurement of isotope ratios from molecular clusters. *Journal of Mass Spectrometry*, 40 807-814. p.
- Meija J., Montes-Bayon M., Le Duc D. L., Terry N., Caruso J. A. (2002): Simultaneous Monitoring of Volatile Selenium and Sulfur Species from Se Accumulating Plants (Wild Type and Genetically Modified) by GC/MS and GC/ICPMS Using Solid-Phase Microextraction for Sample Introduction. *Analytical Chemistry*, 74 5837-5844. p.
- Michel P., Averty B., Andral B., Chiffolleau J.-F., Galgani F. (2001): Tributyltin along the Coasts of Corsica (Western Mediterranean): A Persistent Problem. *Marine Pollution Bulletin*, 42 1128-1132. p.
- Millán E., Pawliszyn J. (2000): Determination of butyltin species in water and sediment by solid-phase microextraction-gas chromatography-flame ionization detection. *Journal of Chromatography A*, 873 63-71. p.
- Milton M. J. T., Quinn T. J. (2001): Primary methods for the measurement of amount of substance. *Metrologia*, 38 289-296. p.
- Mitra S. K., Jiang K., Haas K., Feldmann J. (2005): Municipal landfills exhale newly formed organotins. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 7 1066. p.
- Moens L., De Smaele T., Dams R., Van Den Broeck P., Sandra P. (1997): Sensitive, Simultaneous Determination of Organomercury, -lead, and -tin Compounds with Headspace Solid Phase Microextraction Capillary Gas Chromatography Combined with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*, 69 1604-1611. p.
- Monperrus M., Zuloaga O., Krupp E., Amouroux D., Wahlen R., Fairman B., Donard O. F. X. (2003): Rapid, accurate and precise determination of tributyltin in sediments and biological samples by species specific isotope dilution-microwave extraction-gas chromatography-ICP mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 18 247 - 253. p.
- Montaser A., Golightly D. W. "Inductively Coupled Plasma in Analytical Atomic Spectrometry." VCH Publishers, Inc., 1987.
- Montes Bayón M., Gutiérrez Cambor M., García Alonso J. I., Sanz-Medel A. (1999): An alternative GC-ICP-MS interface design for trace element speciation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 14 1317-1322. p.

- Morabito R., Quevauviller P. "Performances of spectroscopic methods for tributyltin (TBT) determination in the ten years of the EU-SM&T organotin programme." In *Spectroscopy Europe*, 18-23, 2002.
- Müller W. (2003): Strengthening the link between geochronology, textures and petrology. *Earth and Planetary Science Letters*, 206 237-251. p.
- Neumüller O.-A. "Römpp Vegyészeti Lexikon." Műszaki Könyvkiadó, 1981.
- Nicholson J. W. (1989): The real history of organotin chemistry. *Journal of Chemical Education*, 66 621-623. p.
- Nowak S., Vander Muller J. A. M., Van Lammeren A. C. A. P., Schram D. C. (1989): On the influence of water on the electron density in an argon inductively coupled plasma. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 44 411-418. p.
- Nu_Instruments_Ltd. "Nu Plasma Manual." 197., 2005.
- Nusko R., Heumann K. G. (1997): Chromium speciation with isotope dilution mass spectrometry. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 357 1050–1055. p.
- Ohta K., Kusumoto K., Takao Y., Towata A., Kawakami S., Murase Y., Ohashi M. (2002): Retention behavior of common mono- and divalent cations on calcinated silica gel columns in ion chromatography with conductimetric detection and the use of nitric acid, containing crown ethers, as eluents. *Journal of Chromatography A*, 956 159-171. p.
- Padovan G. J., De Jong D., Rodrigues L. P., Marchini J. S. (2003): Detection of adulteration of commercial honey samples by the ¹³C/¹²C isotopic ratio. *Food Chemistry*, 82 633-636. p.
- Pannier F., Astruc A., Astruc M. (1994): Quality control in the speciation analysis of butyltin compounds in marine biological samples by hydride generation-cold trapping and on-line quartz furnace atomic absorption spectrometry. *Applied Organometallic Chemistry*, 8 595-600. p.
- Pellegrino C., Massanisso P., Morabito R. (2000): Comparison of twelve selected extraction methods for the determination of butyl- and phenyltin compounds in mussel samples. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 19 97-106. p.
- Penninks A. H. (1993): The evaluation of data-derived safety factors for bis(tri-n-butyltin)oxide. *Food Additives and Contaminants*, 10 351-361. p.
- Pobozy E., Glód B., Kaniewska J., Trojanowicz M. (1995): Determination of triorganotin compounds by ion chromatography and capillary electrophoresis with preconcentration using solid-phase extraction. *Journal of Chromatography A*, 718 329-338. p.
- Prohaska T., Latkoczy C., Schultheis G., Teschler-Nicola M., Stingeder G. (2002): Investigation of Sr isotope ratios in prehistoric human bones and teeth using laser ablation ICP-MS and ICP-MS after Rb/Sr separation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 8 887-891. p.
- Quevauviller P., Donard O. F. X. (1991): Organotin stability during storage of marine waters and sediments. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 339 6-14. p.
- Quevauviller P., Morabito R. (2000): Evaluation of extraction recoveries for organometallic determinations in environmental matrices. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 19 86-96. p.
- Rodriguez-Castrillon J. A., Moldovan M., Alonso J. I. G., Lucena J. J., Garcia-Tome M. L., Hernandez-Apaolaza L. (2008a): Isotope pattern deconvolution as a tool to study iron metabolism in plants. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 390 579-590. p.
- Rodriguez-Castrillon J. A., Moldovan M., Encinar J. R., Alonso J. I. G. (2008b): Isotope pattern deconvolution for internal mass bias correction in the characterisation of isotopically enriched spikes. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 23 318-324. p.
- Rodríguez-González P., García-Alonso J. I., Sanz-Medel A. (2004): Development of a triple spike methodology for validation of butyltin compounds speciation analysis by isotope dilution mass spectrometry: Part II. Study of different extraction procedures for the determination of butyltin compounds in mussel tissue CRM 477. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 19 767-772. p.

- Rodríguez-González P., García Alonso J. I., Sanz-Medel A. (2005): Single and multiple spike procedures for the determination of butyltin compounds in sediments using isotope dilution GC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 20 1076–1084. p.
- Rodríguez-González P., Marchante-Gayon J. M., García Alonso J. I., Sanz-Medel A. (2005a): Isotope dilution analysis for elemental speciation: a tutorial review. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 60 151-207. p.
- Rodríguez-González P., Rodriguez-Cea A., Alonso J. I. G., Sanz-Medel A. (2005b): Species-specific isotope dilution analysis and isotope pattern deconvolution for butyltin compounds metabolism investigations. *Analytical Chemistry*, 77 7724-7734. p.
- Rodríguez-González P., Ruiz Encinar J., García Alonso J. I., Sanz-Medel A. (2002): Determination of butyltin compounds in coastal sea-water samples using isotope dilution GC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 17 824-830. p.
- Rosman K. J. R., Taylor P. D. P. (1998): Isotopic compositions of the elements 1997. *Pure and Applied Chemistry*, 70 217-235. p.
- Rossmann A. (2001): Determination of stable isotope ratios in food analysis. *Food Reviews International*, 17 347 - 381. p.
- Rossmann A., Haberhauer G., Hölzl S., Horn P., Pichlmayer F., Voerkelius S. (2000): The potential of multielement stable isotope analysis for regional origin assignment of butter. *European Food Research and Technology*, 211 32-40. p.
- Roth E. (1997): Critical evaluation of the use and analysis of stable isotopes. *Pure and Applied Chemistry*, 69 1753-1828. p.
- Ruiz Encinar J., Alonso J. I. G., Sanz-Medel A., Main S., Turner P. J. (2001a): A comparison between quadrupole, double focusing and multicollector ICP-MS. Part II. Evaluation of total combined uncertainty in the determination of lead in biological matrices by isotope dilution. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 16 322-326. p.
- Ruiz Encinar J., García Alonso J. I., Sanz-Medel A. (2000): Synthesis and application of isotopically labelled dibutyltin for isotope dilution analysis using gas chromatography-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 15 1233-1239. p.
- Ruiz Encinar J., Granadillo I. L., García Alonso J. I., Sanz-Medel A. (2001): Isotope ratio measurements using gas chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry for the assessment of organolead sources *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 16 475 - 480. p.
- Ruiz Encinar J., MonterdeVillar M. I., Santamaria V. G., García Alonso J. I., Sanz-Medel A. (2001b): Simultaneous Determination of Mono-, Di-, and Tributyltin in Sediments by Isotope Dilution Analysis Using Gas Chromatography-ICPMS. *Analytical Chemistry*, 73 3174-3180. p.
- Ruiz Encinar J., Rodríguez-González P., García Alonso J. I., Sanz-Medel A. (2003): Isotopically-labelled compounds for validating organometallics speciation analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 22 108-114. p.
- Ruiz Encinar J., Rodriguez Gonzalez P., GarciaAlonso J. I., Sanz-Medel A. (2002): Evaluation of Extraction Techniques for the Determination of Butyltin Compounds in Sediments Using Isotope Dilution-GC/ICPMS with ¹¹⁸Sn and ¹¹⁹Sn-Enriched Species. *Anal. Chem.*, 74 270-281. p.
- Ruiz J. M., Bryan G. W., Wigham G. D., Gibbs P. E. (1995): Effects of tributyltin (TBT) exposure on the reproduction and embryonic development of the bivalve *Scrobicularia plana*. *Marine Environmental Research*, 40 363-379. p.
- Rüdel H. (2003): Case study: bioavailability of tin and tin compounds. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 56 180-189. p.
- Sadiki A.-D., Williams D. T. (1999): A study on organotin levels in Canadian drinking water distributed through PVC pipes. *Chemosphere*, 38 1541-1548. p.
- Smith B. S. (1981): Male characteristics in female *Nassarius obsoletus*: Variations related to locality, season and year. *The Veliger*, 23 112-216. p.

- Stáb J. A., Brinkman U. A. T., Cofino W. P. (1994): Validation of the analysis of organotin compounds in biological tissues using alkylation and gas chromatography. *Applied Organometallic Chemistry*, 8 577-585. p.
- Stáb J. A., Frenay M., Freriks I. L., Brinkman U. A. T., Cofino W. P. (1995): Survey of 9 organotin compounds in the Netherlands using the zebra mussel (*Dreissena-polymorpha*) as biomonitor. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 14 2023-2032. p.
- Sturgeon R., Wahlen R., Brandsch T., Fairman B., Wolf-Briche C., Alonso J., González P., Encinar J., Sanz-Medel A., Inagaki K., Takatsu A., Lalere B., Monperrus M., Zuloaga O., Krupp E., Amouroux D., Donard O., Schimmel H., Sejerøe-Olsen B., Konieczka P., Schultze P., Taylor P., Hearn R., Mackay L., Myers R., Win T., Liebich A., Philipp R., Yang L., Willie S. (2003): Determination of tributyltin in marine sediment: Comité Consultatif pour la Quantité de Matière (CCQM) pilot study P-18 international intercomparison. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 376 780-787. p.
- Swoboda S., Brunner M., Boulyga S., Galler P., Horacek M., Prohaska T. (2008): Identification of Marchfeld asparagus using Sr isotope ratio measurements by MC-ICP-MS. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 390 487-494. p.
- Takahashi S., Mukai H., Tanabe S., Sakayama K., Miyazaki T., Masuno H. (1999): Butyltin residues in livers of humans and wild terrestrial mammals and in plastic products. *Environmental Pollution*, 106 213-218. p.
- Tessier E., Amouroux D., Morin A., Christian L., Thybaud E., Vindimian E., Donard O. F. X. (2007): (Tri)Butyltin biotic degradation rates and pathways in different compartments of a freshwater model ecosystem. *Science of The Total Environment*, 388 214-233. p.
- Tong S. L., Pang F. Y., Phang S. M., Lai H. C. (1996): Tributyltin distribution in the coastal environment of Peninsular Malaysia. *Environmental Pollution*, 91 209-216. p.
- USEPA. "Ambient Aquatic Life Water Quality Criteria for Tributyltin (TBT) - Final." edited by United States Environmental Protection Agency O. o. W. T., 1-138, 2003.
- Uveges M., Abranko L., Fodor P. (2007a): Optimization of GC-ICPMS system parameters for the determination of butyltin compounds in Hungarian freshwater origin sediment and mussel samples. *Talanta*, 73 490-497. p.
- Uveges M., Rodriguez-Gonzalez P., Alonso J. I. G., Sanz-Medel A., Fodor P. (2007b): Isotope dilution analysis mass spectrometry for the routine measurement of butyltin compounds in marine environmental and biological samples. *Microchemical Journal*, 85 115-121. p.
- Uveges M., Rodríguez-Gonzalez P., Centineo G., García Alonso J. I. "Organización de un ejercicio de intercomparación para la determinación de compuestos organoestánicos." In *3th Reunión de la Sociedad Española de Espectrometría de Masas*. Oviedo, Spanyolország, 2006.
- Vela N. P., Caruso J. A. (1992): Determination of tri- and tetra-organotin compounds by supercritical fluid chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometric detection. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 6 971-977. p.
- Vercauteren J., Peres C., Devos C., Sandra P., Vanhaecke F., Moens L. (2001): Stir Bar Sorptive Extraction for the Determination of ppq-Level Traces of Organotin Compounds in Environmental Samples with Thermal Desorption-Capillary Gas Chromatography-ICP Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*, 73 1509-1514. p.
- Vértes A., Nagy S., Klencsár Z. "Handbook of Nuclear Chemistry." Springer, 2004.
- Waight T., Baker J., Peate D. (2002): Sr isotope ratio measurements by double-focusing MC-ICPMS: techniques, observations and pitfalls. *International Journal of Mass Spectrometry*, 221 229-244. p.
- White S., Catterick T., Fairman B., Webb K. (1998): Speciation of organo-tin compounds using liquid chromatography-atmospheric pressure ionisation mass spectrometry and liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry as complementary techniques. *Journal of Chromatography A*, 794 211-218. p.
- WHO. "TRIBUTYLTIN COMPOUNDS." edited by Dobson S. and Cabridenc R., 1-164. Geneva: World Health Organization, 1990.

- Willie S., Mester Z., Sturgeon R. E. (2005): Isotope ratio precision with transient sample introduction using ICP orthogonal acceleration time-of-flight mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 20 1358-1364. p.
- Wu W., Roberts R. S., Chung Y. C., Ernst W. R., Havlicek S. C. (1989): The extraction of organotin compounds from polyvinyl chloride pipe. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 18 839-843. p.
- Yamanoshita O., Kurasaki M., Saito T., Takahasi K., Sasaki H., Hosokawa T., Okabe M., Mochida J., Iwakuma T. (2000): Diverse Effect of Tributyltin on Apoptosis in PC12 Cells. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 272 557-562. p.
- Yang F., Maguire R. J., Chau Y. K. (2001): Occurrence of butyltin compounds in freshwater mussels (*Elliptio complanata*) from contaminated aquatic areas in Ontario, Canada. *Water Quality Research Journal of Canada*, 36 805-814. p.
- Yang L., Mester M., Sturgeon R. E. (2002): Species-Specific Isotope Dilution-Based Calibration for Trace Element Speciation and Its Combined Uncertainty Evaluation: Determination of Tributyltin in Sediment by HPLC-ICPMS. *Analytical Chemistry*, 74 2968-2976. p.
- Yang L., Mester M., Sturgeon R. E. (2003): Determination of methylmercury in fish tissues by isotope dilution SPME-GC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 18 431-436. 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. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 18 1365 - 1370. p.
- Young D. R., Schatzberg P., Brinckman F. E., Champ M. A., Holm S. E., Landy R. B. "Summary report - Interagency workshop on aquatic sampling and analysis for organotin compounds." In *Oceans '86 Conference*, 1135-1140. Washington DC, USA: The Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., 1986.
- Záray G. "Az elemanalitika korszerű módszerei." Akadémiai Kiadó, 2006.

III. MELLÉKLET

Publikációk

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

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Ezúton szeretném köszönetemet kifejezni mindazoknak, akik mellett álltak és mindvégig támogattak, a négy éven át tartó doktori munkám ideje alatt.

Elsősorban **családomnak** szeretnék szívből jövő köszönetet mondani azért, amiért mindvégig számíthattam feltétlen támogatásukra és vállaltak minden terhet tanulmányi előmenetelem érdekében.

Szeretném megköszönni vőlegényemnek, **Kocsis Lászlónak**, hogy a három év alatt türelemmel volt irányomban és megértéssel viselte a hétköznapiakban sokszor estéig nyúló munkáimat, külföldi távolmaradásaimat és támogatóm volt a nehéz pillanatokban.

Barátnőmnek, **Alpern Lindának**, aki a dolgozatban szereplő ábrák elkészítésében nagy segítségemre volt és akinek baráti támogatására minden pillanatban számíthattam.

Köszönettel tartozom a tanszék vezetőjének, **Dr. Fodor Péternek**, aki mindvégig ösztönzött, szakmailag és emberileg is támogatóm, és aki nélkül ez a munka nem készülhetett volna el.

Köszönöm **doktorandusztársaimnak**, Dr. Gergely Valériának, Dr. Kápolna Emesének, Dr. Sörös Csillának, Engel Ritának, Balogh Emőkének, Deák Editnek, Sági Kiss Virágnak, Dr. Schäffer Richárdnak, Rak Gábornak, Katona Róbertnek, Radva Dánielnek, Kmellár Bélának és Dr. Hegedűs Attilának, valamint a **Tanszék összes dolgozójának**, kiemelten Jókainé dr. Szatura Zsuzsannának, Dr. Woller Ágnesnek, Dr. Fodor Mariettának, Dr. Bányai Évának, Dr. Kosáry Juditnak, Dr. Tóth Árpádnak, **Dr. Dernovics Mihálynak** és Tömöry Istvánnak, hogy segítségemre voltak és kellemes légkört biztosítottak a munkához. Kiemelten szeretném megköszönni **Dr. Abrankó Lászlónak**, hogy már a diplomamunkám óta hasznos útmutatást, valamint pótolhatatlan szakmai segítséget és bátorítást nyújtott a Tanszéken eltöltött éveim alatt.

Ezúton köszönöm segítő munkáját az Oviedo Egyetem, Fizika és Analitika Tanszékén dolgozó összes munkatársnak, kiemelten **Dr. Pablo Rodríguez González**-nek, valamint **Dr. Jose Ignacio García Alonso** és **Dr. Alfredo Sanz Medel** professzoroknak, amiért három hónapon át tartó kutatási lehetőséget biztosítottak számomra csoportjukban.

Egyúttal köszönettel tartozom a Bécsi Agrártudományi Kémia Tanszékén működő Analitikai Kémia Csoport minden kedves dolgozójának, kiemelten **Dr. Patrick Galler**-nek, **Dr. Thomas Prohaska**-nak és **Dr. Sergei Bulyga**-nak, hogy segítségemre voltak a VIRIS Laboratóriumban végzett négy hónapig tartó közös munkánk során.

Köszönöm az **OMFI-ban dolgozó munkatársaimnak**, köztük Diós Józsefnének (Valikának), Holevasz Kosztasznak, Tumbász Mártonnak, Berlinger Balásznak és az Osztály vezetőjének, Dr. Náray Miklósnak, hogy türelemmel és megértéssel voltak irántam doktori munkám ideje alatt.

Végül, köszönöm **Horváthné Kiss Ildikónak**, a Környezetvédelmi és Vízügyi Minisztérium (KVVM) munkatársának a hasznos információkat az Európai Unió által támogatott JDS2 projekt eredményeiről.