

NAGYHATÉKONYSÁGÚ MINTABEVITELI TECHNIKÁK
FEJLESZTÉSE AZ ELEMENALITIKÁBAN

ABRANKÓ LÁSZLÓ

doktori (PhD) tézisei

Készült a Budapesti Corvinus Egyetem

Alkalmazott Kémia Tanszékén

Budapest, 2006

A doktori iskola

megnevezése: Élelmiszertudományi Doktori Iskola

tudományága: Élelmiszertudományok

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

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

A doktori iskola- és a témavezető jóváhagyó aláírása:

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

.....
Az iskolavezető jóváhagyása

.....
A témavezető jóváhagyása

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

BÍRÁLÓ BIZOTTSÁG:

Elnöke

Szabó S. András, DSc

Tagjai

Bartha András, PhD

Heltai György, CSc

Hoschke Ágoston, CSc

Opponensek

Galbács Gábor, PhD

Posta József, DSc

Titkár

Stefánka Zsolt, PhD

1 Bevezetés

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

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

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

Hogy az adott feladat szempontjából mely mintabeviteli metodika lehet a legcélravezetőbb, az természetesen függ a meghatározandó komponenstől és annak koncentrációjától, a minta jellegétől és mennyiségétől, illetve a rendelkezésre álló berendezésektől. Ezeket mind figyelembe

véve azt a módszert kell választani, amelyik – Einstein idevágó szavaival élve – „a lehető legegyszerűbb az adott feladat megoldásához, de annál viszont nem egyszerűbb”.

Azokban az esetekben, ha

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

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

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

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

Az imént vázolt mintabeviteli metodika (pneumatikus porlasztás), az atom-spektrometriás módszereknél mindezek ellenére a leghatékonyabb módszernek tekinthető és van, hogy

kizárólagosnak aposztrófált technikaként jelenik meg e témakör tárgyalása kapcsán. Mindez persze nem jelenti azt, hogy kizárólagos és minden tekintetben tökéletes.

2 Célkitűzés

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

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

Kísérleteim során célul tűztem ki:

- **kis mintamennyiség mérésére alkalmas ún. tranziens mintabevitelt alkalmazó (flow injection) rendszer kidolgozását,**
- **különös figyelmet kívántam fordítani az egyes mérendő elemek különböző specieszeinek eltérő hidridképzési hatásfokából eredő mennyiségi meghatározási problémák megoldására.**

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

E területen végzett kísérleteim során célul tűztem ki:

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

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

A kísérletek során céлом volt:

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

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

3 Anyagok és módszerek

Vizsgálataimhoz az alábbi anyagokat használtam:

A minták feltárása salétromsav és hidrogén-peroxid elegyével történt. Kalibráláshoz egyeletes Ag, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ga, In, Li, Mn, Mo, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, Tl, V és Zn standard oldatokból készített többelemes oldatokat, továbbá ⁵³Cr izotópban dúsított egyeletes krómstandardot használtam. Hidridképzésen alapuló módszer során a származékképzéshez nátrium-tetrahydroborátot, melyet nátrium hidroxiddal stabilizáltam. Az elő redukcióhoz kálium-jodidot és aszkorbinsavat. A kelátképzéses módszernél derivatizálószerként: 1,1,1-trifluoro-2,4-pentándiont alkalmaztam, amely feloldásához metanolra volt szükség. Ugyan ezen módszer esetén pufferként nátrium acetátot és ecetsavat, valamint ammóniát. A króm redukálásához vízben elnyeletett kén-dioxidot. A gázkromatográfiás kísérletekhez toluolt és kristályos króm-trisz(trifluoro-acetil-acetonátot). A módszerek validáláshoz az alábbi referenciaanyagokat alkalmaztam: NIST 1643d (felszíni édesvízminta), PACS-2 (tengeri üledék), TORT-2 (homár hepatopankreász), BCR 422 (tőkehal izom), IAEA MA-B-3/TM (hal keverék), CASS-4 (partközeli tengervízminta). Az oldószerként alkalmazott víz minden esetben > 10 MΩ ellenállású desztillálás után ioncserélt, illetve > 18 MΩ ellenállású Millipore rendszeren tisztított víz volt.

Az alkalmazott eszközök:

ICP-TOFMS, ICP-QMS, ICP-SFMS, GC-ECD, GC-QMS, HHPN, HPLC pumpa, SPME.

4 Eredmények

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

Elsőként az ICP-TOFMS készülék paramétereinek optimalizálását végeztem el, melyhez folyamatos (stationer) hidridfejlesztési technikát alkalmaztam. A hidridfejlesztéshez szükséges reagensek koncentrációit és térfogatáramait nem optimaláltam, hanem ezeket az adatokat hasonló elrendezést alkalmazó, korábban közzétett közleményből vettem át. A készülék paramétereit közül tapasztalataim szerint a kihajtógáz áramlási sebességének változtatásával lehetett a legszembetűnőbb jelintenzitás növekedést elérni. E paraméter kiemelt szerepe azzal magyarázható, hogy mérőrendszerben egyszerre több funkciót is betölt. Egyrészt a gáz-folyadék szeparátorban a kihajtógázként mennyisége hatással van az illékony hidridek elválasztásának hatásfokára. Ugyanakkor ugyanez a gázáram tölti be a rendszerben vivőgáz szerepét is, vagyis mennyiségének beállításakor figyelembe kell venni a plazma gázigényét is

A készülékparaméterek optimalizálását követően, a hidridképzési reakció végbemeneteléhez szükséges csőreaktor hosszának optimalizálását hajtottam végre. Ugyanis e rendszerben a PTFE cső szolgált a hidridképzési reakció helyszínéül. A reakció végbemeneteléhez értelemeszerűen az szükséges, hogy a reakciópartnerek találkozzanak. A reaktorként szolgáló PTFE cső hosszának növelésével, a komponensek találkozási valószínűségei is növelhetők, de egy bizonyos hossz (idő) után a jelintenzitás csökken, azaz a kapilláris PTFE csőben lejátszódó hidridfejlesztési reakciónak idő (megtett úthossz) optimuma van. Az optimalizálás e szakaszát követően, a folytonos mintabeviteli rendszert, diszkrét bevitelre alkalmas flow injection (FI) rendszerré alakítottam.

A különböző specieszek eltérő hidridképzési hajlandósága okozta problémák áthidalására a következő módszert alkalmaztam. A kalibráláshoz használt oldatokban és a mintában található specieszeket egyaránt, ún. kémiai elő-redukciós technikával (KI-aszkorbinsav-HCl), a hidridfejlesztés előtt uniformizáltam. Azaz a mintában és a kalibrálóoldatokban található elemeket (oxidációs állapotuk tekintetében) azonos formára hoztam. Ezzel a módszerrel tehát abban az esetben is megfelelő kalibráció nyerhető, ha a valódi mintában eredetileg nem csupán az a speciesz volt jelen, amelyet a kalibrációhoz használt standard oldat készítésekor használtunk.

A kidolgozott módszer így alkalmasnak bizonyult Ge, As, Sb, Sn és Bi ng/ml koncentrációtartományban történő szimultán mérésére. A módszer validálását (a Ge kivételével) minden fent említett elemre elvégeztem két egymástól eltérő mátrixszal rendelkező hiteles anyagminta segítségével (NIST 1643d és PACS-2). Az eredmények igazolják, hogy a módszer alkalmazásával lehetőség nyílik precíz és pontos mérések végrehajtására abban az esetben is, ha a

mintában eredendően, vagy például a mintaelőkészítés részeként végzett roncsolás hatására, egy elem oxidációs száma eltér a kalibráló oldatban lévőétől. Az elő-redukciós kezelés nyomán a rendszerbe kerülő további bizonytalansági források következtében, a kezelt oldatokkal kalkulált kimutatási határok valamelyest rosszabbak, mint a kezeletlen oldatok esetében kaptak, ugyanakkor a vizsgált valódi minták esetén csak a kezelés beiktatásával volt lehetséges helyes eredményeket produkálni. A fentiek alapján elmondható tehát, hogy a kidolgozott módszer sikeresen alkalmazza a hidridfejlesztést, mint nagyhatékonyságú mintabeviteli módszert és mindemellett kezelni képes a multielemes hidridfejlesztés során felmerülő problémákat. A kompromisszumos megoldást jelentő elő-redukciós módszer miatt azonban, a bemutatott módszer szelén mérésére nem alkalmas.

4.1 Hidraulikus nagynyomású porlasztást és diszkrét mintabeviteli módszert alkalmazó multielemes ICP-MS módszer.

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

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

A kidolgozott és optimált módszer alkalmasnak bizonyult Ag, As, Ba, Bi, Cd, Co, Cu, Ga, In, Li, Mn, Mo, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, Tl, V és Zn szimultán mérésére. A módszer az alkalmazott diszkrét mintabevitelnél köszönhetően, lehetővé teszi 1 perc alatt akár 19 elem mérését is. A mérésekhez mindössze 200 µl minta roncsolmány szükséges. A mintabeviteli eszközökben alkalmazott nagyfelületű üvegeszközök ellenére (deszolvató berendezésben található üvegcsövek) a mérések memóriaeffektus nélkül kivitelezhetők. A módszer alkalmazásakor mátrixhatással nem kell számolni, így a mennyiségi elemzés külső kalibrációval is megvalósítható.

A felhasznált kis mintamennyiségeknek köszönhetően az ICP-MS készülék kónuszainak szennyeződése, illetve detektorának terhelése csökkenthető. Az optimált beállításokkal (mérőműszer paraméterei, minta térfogatárama, aeroszolt szállító gázáram, deszolvatálás) a módszer alkalmasnak bizonyult, bonyolult mátrixszal rendelkező állati szövetek többelemes elemanalízisére. A vizsgált hiteles anyagminták bizonylataiban feltüntetett értékek Mo, Mn és As kivételével, minden esetben visszamérhetőek voltak.

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

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

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

A származékképzéshez a szervesetlen gázkromatográfiában régóta alkalmazott β -diketonát (1,1,1-trifluoro-2,4-pentándion) kelátképző reagenst választottam. A vizsgálatok során arra kerestem megoldást, hogy a fenti módon tervezett mintabeviteli eljáráshoz alkalmazható-e az SPME, mint integrált extrakciós, dúsítási és mintabejuttatási technika, és ha igen, milyen körülmények között, továbbá hogy ez az eljárás milyen módon harmonizálható az ICP-MS detektálással kapcsolt rendszerben.

A tervezett ICP-MS detektálást és SPME mintabevitelt alkalmazó módszer kidolgozása előtt, elsőként meg kellett határozni a módszerfejlesztés különböző folyamatait és azok sorrendiségét. Ezt az indokolja, hogy az ilyen típusú mintabevitelt alkalmazó módszereknél, a meghatározandó komponens forrásba jutását megelőzően végre kell hajtani a (i) derivatizációs reakciót, majd az azt követő (ii) extrakciót, végül a meghatározandó komponens egy (iii) kromatográfiás rendszeren keresztül jut a spektrometriás készülék forrásába. Azaz a teljes mérőrendszer csak akkor képes

jelet szolgáltatni, ha mind a derivatizáció, mind az extrakció továbbá a kromatográfiás bevitel, együttesen megfelelően működik. Az egyes részfolyamatok vizsgálata és optimalása azonban csak akkor végezhető el megfelelően, ha a többi részfolyamat (egység) olyan paraméterekkel működik, amelyek a teljes rendszert alkalmassá teszik arra, hogy megbízható jelet szolgáltatson.

A kidolgozott módszerfejlesztési eljárásrendet követve, a kifejlesztett és optimált módszerrel lehetőség nyílt az oldatban lévő króm származékképzést követő gázfázisú, így nagyhatékonyságú mintabevitelére. A kidolgozott egyfázisú derivatizációs eljárás célja az volt, hogy a vizes közegben oldott állapotban megtalálható Cr(III) a kelátképző ágenssel reakcióba lépve Cr-tris[1,1,1-trifluoro-2,4-pentándion] komplexet alkosson. Ez a vegyület SPME technikával extrahálható, így egyrészt eltávolíthatóvá válik a mátrixtól, valamint emellett lehetőséget nyit a kialakult vegyület spektrometriás forrásba történő gázfázisú bevitelére. Ezen eljárásokat alkalmazva, a kidolgozott SPME-GC-ICP-MS rendszer alkalmasnak bizonyult rendkívül kismennyiségű, ugyanakkor valódi mintákban előforduló króm megbízható mérésére.

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

5 Új tudományos eredmények (tézisek)

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

Ennek során igazoltam, hogy:

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

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

Ennek során igazoltam, hogy:

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

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

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

Az eljárásról gyakorlati példán bemutatva igazoltam, hogy:

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

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

Ennek során igazoltam, hogy:

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

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

6 Publikációs tevékenység

Impakt faktoros folyóirat közlemények

- 2003 **L. Abrankó**, Zs. Stefánka, P. Fodor, Possibilities and limits of the simultaneous determination of As, Bi, Ge, Sb, Se, and Sn by flow injection–hydride generation–inductively coupled plasma–time-of-flight mass spectrometry (FI–HG–ICP–TOFMS), *Analytica Chimica Acta* **493** (2003) 13-21., **(2003 ISI-impakt factor: 2.210)**
-
- 2004 Zs. Stefánka, **L. Abrankó**, M. Dernovics, P. Fodor, Characterisation of a hydraulic high-pressure sample introduction assisted flow injection—inductively coupled plasma time-of-flight mass spectrometry system and its application to the analysis of biological samples, *Talanta*, **63** (2004) 705-712., **(2003 ISI-impakt factor: 2.091)**
-
- L. Abrankó**, L. Yang, R. E. Sturgeon, P. Fodor, Z. Mester, Solid Phase Microextraction for the Determination of Chromium in Seawater, *J. Anal. At. Spectrom.*, **19** (2004) 1098-1103., **(2003 ISI-impakt factor: 3.200)**
-
- L. Yang, Z. Mester, **L. Abrankó**, R. E. Sturgeon, Determination of Total Chromium in Seawater by Isotope Dilution Sector Field ICPMS Using GC Sample Introduction, *Analytical Chemistry*, **76** (2004) 3510-3516., **(2003 ISI-impakt factor: 5.250)**
-
- 2005 Zs. Jókai, **L. Abrankó**, P. Fodor, SPME-GC-Pyrolysis-AFS Determination of Methylmercury in Marine Fish Products by Alkaline Sample Preparation and Aqueous Phase Phenylation Derivatization, *J. Agr. Food Chem.*, (2005), **53** (14) 5499-5505.
-
- Abrankó, L.**, Z. Jókai, and P. Fodor, Investigation of the species-specific degradation behaviour of methylmercury and ethylmercury under microwave irradiation. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2005. **383**(3): p. 448-453.
-
- C. R. Quérel, J. P. Snell, Y. Aregbe, **L. Abrankó**, Zs. Jókai, C. Brunori, R. Morabito, W. Hagan, S. Azemard, E. Wyse, V. Fajon, M. Horvat, M. Logar, O. F. X. Donard, E. Krupp, J. Entwisle, R. Hearn, M. Schantz, K. Inagaki, A. Takatsu, P. Grinberg, S. Willie, B. Dimock, H. Hintelmann, J. Zhu, E. Blanco Gonzalez, G. Centineo, J. Ignacio Garcia Alonso, A. Sanz-Medel and E. Björn, Methylmercury in tuna: demonstrating measurement capabilities and evaluating comparability of results worldwide from the CCQM P-39 comparison, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2005, **20**, 1081 – 1089.
-
- 2006 **Abrankó L.**, B., Kmellár, P. Fodor, (2006) *Microchemical Journal*, (online)
-
- Üveges M, **Abrankó L.**, Fodor P. (2006) Characterization of a GC-ICPMS method for the determination of organotin compounds in freshwater mussels and sediment. *J. Anal. At. Spectrom.*, közlésre benyújtva.

Nem impakt faktoros folyóirat közlemények

- 2003 Stefánka Zsolt, Dernovics Mihály, Ipolyi Ildikó, Mátyás András, **Abrankó László** és Fodor Péter, HPLC-UV-HG-AFS módszer szeleno-aminosavak és szervesetlen szelén specieszek meghatározására, *Anyagvizsgálók Lapja*, 2003; (13) 1:23-27
-
- 2006 Abrankó L., Mester Z., Fodor P. A szilárdfázisú mikroextrakciós technika (SPME) alkalmazása a nyomelem-analitikában, *Magy Kém. Lapja*, 61, 141(2006)

Publikáció konferencia kiadványban

Magyar nyelvű teljes

- 2002 **Abrankó László**, Az induktív csatolású plazma-repülési idő tömegspektrometria (ICP-TOFMS) élelmiszeranalitikai alkalmazhatósága, XIV. MÉTE Tudományos Diákköri Konferencia (Szeged) 2002. (előadás alapján)
-
- Abrankó László**, Ipolyi Ildikó, Stefánka Zsolt és Fodor Péter, Az induktív csatolású plazma-repülési idő tömegspektrometria (ICP-TOFMS) analitikai alkalmazhatósága, 45. MSV (Siófok) 2002. (előadás alapján)
-
- 2003 Stefánka Zsolt, **Abrankó László**, Dernovics Mihály, Nicolas H. Bings és Fodor Péter, Induktív csatolású plazma repülési idő tömegspektrométer alkalmazási lehetőségei a nyomelem analitikában tranziens jelek esetén, 46. MSV (Szeged) 2003. (előadás alapján)
-
- Abrankó László**, Stefánka Zsolt és Fodor Péter: As, Bi, Ge, Sb, Se és Sn szimultán hidridfejlesztéses meghatározásának lehetőségei és korlátjai, kis mintatérfogató, tranziens mintabevitelt alkalmazó ICP-MS technikával, 46. MSV (Szeged) 2003. (előadás alapján)
-
- 2004 **Abrankó László**, Mester Zoltán és Fodor Péter, Szilárd fázisú mikroextrakciós technika (SPME) nyomelemanalitikai alkalmazhatósága, Összevont Analitikai Vegyész-konferencia, 47. MSV, Bioanalitika 2004, (Balatonföldvár) 2004. (előadás alapján)

Magyar nyelvű összefoglaló

- 2005 **Abrankó László**, Fodor Péter, Felszín alatti vízminták hasonlóságának többváltozós statisztikai módszerrel történő vizsgálata, nyomelemanalitikai mérési adatok alapján, XII. Konferencia a felszín alatti vizekről (Balatonföldvár) 2005. (előadás alapján)
-
- Rak G., Béres I., Bognár Á., **Abrankó L.**, Fodor P., Borok Pb-izotóp arányainak mérése ICP-TOFMS technikával, Lippay János – Ormos Imre – Vas Károly Tudományos Ülésszak (Budapest) 2005. október 19-21.

Nemzetközi teljes

- 2004 **László Abrankó**, Zoltán Mester, Péter Fodor, Fast and cost efficient semi-quantitative screening method for methylmercury determination from fish samples by solid phase microextraction-thermal desorption-atom fluorescent detection (SPME-TD-AFS), *RMZ-Materials and Geoenvironment* **51** (2004) 1853-1856. ISSN 1408-7073 (poszter alapján)

- 2003 **L. Abrankó**, Zs. Stefánka, E. Kápolna, P. Fodor, *Flow Injection ICP Time-of-Flight Mass Spectrometry Coupled to Hydraulic High Pressure Nebulizer for the Analysis of Low Volume Biological Samples*, 2003 European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry (Garmisch-Partenkirchen), 2003. (poszter alapján)
-
- 2004 Cs. Sörös, **L. Abrankó**, M. Dernovics, M. Üveges, P. Fodor, *The role of As, Hg, Se, and Sn speciation in food analysis*, CE Food (Budapest) 2004 (poszter alapján)
-
- L. Abrankó**, Z. Mester, P. Fodor, *Evaluation of a semi-quantitative method for methylmercury determination from biological samples by solid phase microextraction-thermal desorption-atom fluorescent detection (SPME-TD-AFS)*, International Conference on Trace Element Speciation in Biomedical, Nutritional and Environmental Sciences (München) 2004. (poszter alapján)
-
- Z. Jókai, **L. Abrankó**, I. Ipolyi, P. Fodor, *Determination of methylmercury in freshwater fish and marine food samples by alkaline sample preparation followed by SPME-GC-AFS detection*, International Conference on Trace Element Speciation in Biomedical, Nutritional and Environmental Sciences (München) 2004. (poszter alapján)
-
- Z. Mester, X. Guo, R. Sturgeon, G. Gardner, L. Yang, P. Maxwell, C. Bancon-Montigny, **L. Abrankó**, *Volatile Metal Derivatives*, 87th Canadian Chemistry Conference and Exhibition (London, ON, Canada) 2004. (előadás alapján)
-
- 2005 **László Abrankó**, Péter Fodor, *Investigation of the similarity of ground water samples based on multivariate statistical evaluation of trace element chemistry data obtained by ICP-TOFMS*, European Winter Conference on Plasmaspectrochemistry (Budapest) 2005. (poszter alapján)
-
- Zsuzsa Jókai, **László Abrankó**, Péter Fodor, *Determination of methylmercury in tuna fish in the framework of CCQM P-39 intercomparison and investigation of the limitations of ethylmercury as internal standard*, European Winter Conference on Plasmaspectrochemistry (Budapest) 2005. (díjnyertes poszter alapján)
-
- Márta Üveges, **László Abrankó**, Péter Fodor, *Characterisation of a new analytical hyphenated technique: GC-splitted effluent-FID/ICP-MS for the determination of pesticides*, European Winter Conference on Plasmaspectrochemistry (Budapest) 2005. (poszter alapján)
-
- L. Abrankó**, Zs. Jókai, B. Kmellár, P. Fodor, *Method development for mercury speciation studies in fish samples intended for human consumption*. XII HUNGARIAN-ITALIAN SYMPOSIUM ON SPECTROCHEMISTRY ENVIRONMENTAL POLLUTION AND HUMAN HEALTH Pécs, 23 – 27 October 2005. (előadás alapján)
-
- 2006 M. Üveges, **L. Abrankó**, J. I. G. Alonso, P. Fodor, *Optimization of GC-ICPMS for the determination of organotin compounds in Hungarian freshwater environmental samples*, 13th Biennial National Atomic Spectroscopy Symposium (Glasgow, UK) 2006. (poszter alapján)

Magyar nyelvű könyv, jegyzet, könyvrészlet

- 2003 Dernovics Mihály, Bodó Erzsébet Tünde, Ipolyi Ildikó, Sörös Csilla, Stefánka Zsolt, **Abrankó László**, Fodor Péter, *A szelén módosulatanalitika szerepe és alkalmazása élelmiszerekben és táplálékkiegészítőkben*, pp. 371-380. in *Mikroelemek a táplálékláncban (Trace Elements in the Food Chain)*, Simon L., Szilágyi M (szerk.). Bessenyei György Könyvkiadó, Nyíregyháza, 2003, ISBN:963 9385 81 6, pp. 1-473.
-
- 2006 **Abrankó László**, *Analitikai mérési eredmények értelmezése*, pp. 30-39. in *Élelmiszeralitikai mérések minőségbiztosítása*, Kápolna E., Hegedűs A. (szerk.) Mezőgazda Kiadó, Budapest, 2006, ISBN:963 286 305 4, pp. 1-70.