

Doktori értekezés a Ph.D fokozat elnyerésére

**Gyakorlati megoldások a speciációs analitika  
minőségének biztosítására**

**Jelölt: Ipolyi Ildikó**

**Témavezető: Dr. Fodor Péter**

Készült:

**Szent István Egyetem**

Alkalmazott Kémia Tanszék

**Budapest, 2003.**



## BEVEZETÉS

A módosulatanalitika ill. más néven kémiai speciáció, és a módosulat ill. kémiai speciesz fogalmaknak éveken át nem volt általánosan elfogadott definíciója. 2000 óta azonban egyezményesen, az IUPAC (International Union for Pure and Applied Chemistry) nevezéktana szerint a 'kémiai módosulat' kifejezés alatt az elemnek azt a specifikus formáját értjük, amelyet izotópösszetétel, oxidációs állapot és/vagy komplex- vagy molekulaszervezet határoz meg, míg a módosulatanalitika ezen specifikus formák meghatározását végzi.

Az elmúlt évek során egyre nagyobb teret nyertek a speciációs analitikai kutatások és egyre szélesebbé vált az elért eredmények felhasználóinak köre. Az egészségügy, a környezetvédelem és számos ipari ágazat, melyek közül az élelmiszeripart említhetjük első helyen, vált érdekelté éppúgy, ahogy a döntés- és törvényhozó szervek is. Ennek az oka az, hogy a tudományos kutatások eredményei már teljes bizonyossággal alátámasztották, hogy a kémiai forma meghatározza az elemek bio- és geokémiai viselkedését, esszencialitását és esetleges toxicitását. Az elemek mobilitását, bioelérhetőségét, visszatartását és elraktározódását élő szervezetekben, élelmiszerekben és a környezetben az határozza meg, hogy milyen kémiai formában kerül az elem az adott rendszerbe, milyen átalakulásokon megy keresztül – pl. metabolikus folyamatokban –, milyen végső formát vesz fel és mely formában fejt ki hatását.

A módosulatanalitika intenzív fejlődése a speciációs információ számos előnyének köszönhető, melyeket a következőképpen foglalhatuk össze. Az összkoncentráció mellett az izotópeloszlás meghatározása információt nyújthat számos elem geológiai eredetéről, míg az oxidációs állapot meghatározása az oldhatóságról és reakciókészségről. A fémtartalmú szerves vegyületek esetén a kovalens kötések száma és jellege játszik meghatározó szerepet az elemek tulajdonságainak kialakításában. A makromolekulákhoz való kapcsolódás ill. komplexképződés megszabhatja az elemek mobilitását, stabilitását és biológiai elérhetőségét (bioavailability), s toxicitását is. A speciáció tehát az összkoncentráció meghatározása mellett az elemek különböző formákban való eloszlását definiálja és nyújt információt a vizsgált minta esetleges toxicitásáról, egészségre ártalmatlan voltáról vagy esszencialitásáról.

A módosulatanalitikát nagyon sok esetben a 21. század analitikájának legnagyobb kihívásaként említik, mely állításnak számos oka van. A természetes mátrixok jelentős hányadában már a nyomelemek összkoncentrációja is nagyon kicsi, mint például a humán szérum vanádium tartalma, mely  $\text{ng L}^{-1}$  tartományban esik. Ha a jelenlévő különböző kémia formákat is azonosítani és mennyiségileg meghatározni szeretnénk, sok esetben ennek a koncentrációnak század, sőt ezred részével kell

számolnunk, például az egyes biomolekulákban illetve mikroorganizmusokban. A rendelkezésre álló analitikai technikák ezzel az igénnyel még sok esetben nem tudnak megbirkózni. Az egyik cél tehát olyan módosulatanalitikára alkalmas rendszerek építése, melyek három – hat nagyságrenddel jobb kimutatási határral bírnak, mint a mai rendszerek. Nagyon sok nehézséget okoz az is, hogy nem ismerjük a módosulatok in situ biokémiai folyamatait. Nem tudjuk, hogy milyen közti termékeken át jutnak el végső formájukba, hogyan épülnek be a makromolekulákba és milyen mértékben hasznosulnak és ürülnek ki a szervezetekből. Ha mindeerre lenne válaszunk, tisztábban látnánk azt is, hogy melyek azok a kérdések, amelyekre a módosulatanalitikának elsősorban választ kell adni és melyek azok a tudományterületek, melyek fejlődését az elemek specifikus formáiban való eloszlásának meghatározása előrelendíthetne. A sok megválaszolatlan kérdés és a tudományág jelenlegi aktív fejlődése számos esetben jelenti azt, hogy egy-egy speciációs feladatra csak egy speciációs analitikai módszer ismert. Így nehéz az eredmények helyességének ellenőrzése, a mérés hitelesítése és megbízható mérési eredmények szolgáltatása. Gondot jelent egyelőre még az is, hogy nem áll rendelkezésre sok elem számos kémiai módosulatának bizonylatolt szintetikus változata és a mérések kalibrálása csak házilig szintetizált formával lehetséges, mely esetben kérdéses az előállított kémiai forma tisztasága.

Az analitikai műszer- és rendszerfejlesztések üteme gyors. A speciációs analitika fejlődése a természettudomány sok más területének fejlődésével összefügg és mint minden dinamikusan fejlődő tudományágban, egy megválaszolt kérdés három újabb kérdést vet fel, amely meghatározza a módosulatanalitika fejlődésének irányvonalát.

A már létező és egyre szélesebb körű igényeket kielégítő speciációs technikák minőségbiztosítása aktuális, sürgető kérdés. Sok életbevágóan fontos döntés függ az analitikai adatok megbízhatóságától, így ma már a speciációs eredmények megbízhatóságától is.

A módosulatanalitikában alkalmazott analitikai metodikák az esetek többségében többféle technikát ötvöznek. Így az extrakciótól az elválasztástechnikán keresztül az elemszelektív detektálásig terjedhetnek. Ezeket egytől egyig rendszeres hibák terhelik. Ráadásul mindegyik lépésnél számolni kell a kémiai módosulatok instabilitásával, nemkivánt reakcióba lépésével és átalakulásával, s a módszer minden lépését jelentősen befolyásolja a mintamátrix is. Külön meg kell említeni a mintavétel és a mintatartósítás bizonytalanságát, hiszen az itt elkövetett hiba később már nem korrigálható. Ha a módosulatanalitikát nem kellő körültekintéssel alkalmazzuk, könnyen vezethet hibás eredményekhez. A hiba pedig elsősorban nem az eredmények ismételtetésében, hanem azok pontatlanságában rejlik – a valódi értéktől való eltéréstől, melynek eredményeként következtetéseink helytelenek lehetnek. Annak érdekében, hogy a módosulatanalitikára fejlesztett technikák alkalmazásánál a kémiai

módosulat eredeti formája, illetve az azt őrző információ az analitikai eredmény megadásáig megmaradjon, a lehetséges hibaforrásokat már a tervezés stádiumában át kell tekintenünk és ki kell küszöbölnünk.

Minden minőségbiztosítási szempontot, amelyet elemek összkoncentrációjának meghatározásánál már rutinszerűen kezelünk, a speciációs analízisnél is figyelemmel kell kísérni, de a listát még ki kell egészíteni azokkal a különleges figyelmet kívánó problémákkal, melyek a kémiai módosulatok jellegéből adódnak.

## CÉLKITŰZÉSEK

Munkám célkitűzése az volt, hogy speciációs rendszereket és módszereket fejlesszek és kidolgozzam a módszerek minőségbiztosítását.

Munkám során az alábbi speciációs analitikai részfolyamatok kérdéseivel foglalkoztam:

- Tervezés – elemspecificitás;
- Mintavétel, a minta tartósítása és tárolása – stabilitás, tárolási paraméterek meghatározása;
- Részminta vétele – homogenitás, vizsgálati mintarészlet;
- Extrakció  
Szekvenciális extrakció – előírt módszer betartása és módosítása, módszerspecifikus CRM használata;  
Statikus speciációhoz alkalmazott extrakció – extrahálószer választás, minta:extrahálószer arány, mátrixhatás, extraktum hígítása, elválasztástechnikához való illesztés;
- Elválasztás – mintabeviteli egység választása, kromatogramok minősége, gradiens elúció, standard addíció, két különböző elven működő kromatográfia együttes alkalmazása;
- Detektálás – elemspecifikus detektálás, zavaró hatások kiküszöbölése, AFS detektor multieleemes rendszerben;
- Kalibráció – hagyományos kalibráció, módosíthatlan kalibrációsor és belső standard, belső kalibráció;
- Kontrollkártyák használata.

Mindvégig a specieszek integritásának ill. információtartalmának megőrzését tartva szem előtt az egyes lépésekben fellépő nehézségekre minta- és módszerspecifikusan kerestem megoldást, majd a módszerek egészének minőségbiztosítását oldottam meg.

## ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK

Kutatómunkám során több speciációs rendszer és módszer kidolgozásában vettem részt, majd az optimált módszereket különböző minták speciációs elemzésére alkalmaztam. Kísérletes munkám a használt készülékek szerint három nagyobb részre osztható:

1. nagyhatékonyságú folyadékkromatográfia és atomfluoreszcens detektor összekapcsolásával kialakított speciációs rendszerek felépítése, optimálása és alkalmazása különböző minták arzén és szelén speciációjára;
2. a BCR három-lépéses szekvenciális extrakciós módszer időtakarékos variációinak kidolgozása, optimálása és környezeti mintákra alkalmazása;
3. speciációs módszer kidolgozása környezeti minták metil higany és szerves ón meghatározására gázkromatográf-tömegspektrométer készülékkel.

Az arzén speciációs elemzés mintái:

- természetes vizek,
- osztriga,
- talaj,
- kagyló,
- csirkehús.

A szelén speciációs elemzés mintái:

- élesztő,
- csiperkegomba,
- vizelet,
- brazil dió.

A BCR három-lépéses szekvenciális extrakciós módszer új variációinak kidolgozásához alkalmazott minták:

- RM S7 – folyó üledék referencia minta,
- CRM 601 – tó üledék bizonylatolt referencia minta.

A metil higany és szerves ón meghatározás mintái:

- Kagyló – *Mytilus edulis*, *Mytilus galloprovincialis*
- CRM 477 – szerves ón komponensek kagylóban,
- BCR 710 – hitelesítés alatt álló referenciaanyag.

## EREDMÉNYEK

Kutatási munkám során speciációs rendszereket és módszereket fejlesztettem és kidolgoztam a módszerek minta-specifikus és lépésenkénti minőségbiztosítását.

Kísérleti eredményeim három fő részre oszthatók:

1. Arzén és szelén specieszek meghatározására számos mérőrendszert fejlesztettem nagy hatékonyságú folyadékkromatográf és atomfluoreszcens detektor felhasználásával a meghatározandó specieszek, a minták és a kimutatandó speciesz koncentrációk függvényében. A rendszer- és módszerváltozatok speciációs feladatra való alkalmasságát minták elemzésével bizonyítottam.
2. Kidolgoztam az üledékminták fém-speciációjára alkalmas műveleti speciációs módszer, a BCR három-lépéses szekvenciális extrakció jelentősen rövidített változatait ultrahangos és mikrohullámú technika felhasználásával. Az alternatív extrakciós megoldások teljesítményét a módszer-specifikus BCR 601 CRM-val jellemeztem, és az eredmények statisztikai kiértékelése után megállapítottam, hogy a kidolgozott módszerek a rutinszerű analitikai munkákban alkalmazhatók.
3. Módszert fejlesztettem biológiai minták metil higany tartalmának extrakciójára és GC-MS meghatározására, s megoldottam a módszer rutinszerű használatának minőségbiztosítását. Egy biológiai minták szerves ón tartalmának meghatározására validált módszer teljesítményvizsgálatát végeztem el kontrollkártyák alkalmazásával.

Megoldottam speciációs feladataim lépésenkénti minőségbiztosítását és a következőket állapítottam meg:

- Az elemről elemre és specieszről specieszre változó mobilitás, biológiai elérhetőség és beépülési mechanizmus miatt, a speciációs elemzések elemspecifikus tervezést igényelnek.
- A specieszek eredeti állapotban való megtartása a minták egyedi tartósítási és tárolási paramétereinek meghatározását követeli meg. A tárolási paraméterek hatására bekövetkező változások felmérésével és a megállapításokhoz való igazodással ill. a minták mielőbbi elemzésével a specieszek eredeti állapota megőrizhető.
- A homogenizálás módja és mértéke jelentősen befolyásolja a speciációs mérések megbízhatóságát. Az alminták együttes homogenizálása - a speciesz analitikában is - a környezetre vonatkozó információ veszteségéhez vezethet.
- A BCR három-lépéses szekvenciális extrakció alternatív változatainak fejlesztésekor kiértékeltem a pontosságot és megbízhatóságot befolyásoló paramétereket.



- A statikus speciációnál alkalmazott extrakciós módszerek alapjaiban határozzák meg a választott elválasztástechnika optimális paramétereit és korlátait. Ha az extrakciós paraméterek változtatása már a mennyiségi meghatározás minőségét befolyásolná, akkor az elválasztási paraméterek adott feladatra való módosítását kell alternatív megoldásként számításba venni. A vizsgált minta jellege és speciesz koncentrációja nagymértékben meghatározza az extrakciós technikák alkalmasságát.
- A speciációban leggyakrabban jelentkező kromatográfias problémára - specieszazonosítás és csúcstisztaság -, szerkezetazonosításra alkalmas detektálás és megfelelő CRM hiányában az adalékolás módszere és két különböző elven működő kromatográfia együttes alkalmazása megbízható minőségbiztosítási alternatívát nyújt számos minta esetén. Az olyan összetett rendszerekben, mint a HPLC-HHPN/USN-AFS és a HPLC-TO-UV-HG-AFS, a kromatogramok kiértékelési problémáinak (alapvonal emelkedés, háttérjelek) nem minden esetben kromatográfias okai vannak, az elválasztás előtti lépések is befolyásolják a kromatogram minőségét.
- A folyamatos speciációs mérőrendszerekben az elválasztás utáni derivatizálás rendszerbe illesztése bonyolult, és sok paraméter kompromisszumos optimalizálását igénylő feladat. A szerves szelén módosulatok közvetlenül is képeznek hidridet. A HPLC-HG-AFS rendszer a specieszek ezen jellemzőjét használja ki. Előredukciós lépés alkalmazásával a speciációs mérőrendszer ugyan bonyolultabbá válik és még több paraméter kézbentartását igényli, mint a közvetlen hidridképzés, azonban jelentősen növeli a módszer érzékenységét és a hidridet nem képző specieszek Se(IV)-é történő redukciójával a meghatározható specieszek száma is növekszik.
- Annak ellenére, hogy a atomfluoreszcens detektálás elemspecifikus technika, porlasztásos mintabeviteli egység használatakor számolni kell olyan háttérjelek megjelenésével, amelyeket nem a mérendő elem specieszai eredményeznek. Ezek azonosítására szerkezetazonosításra alkalmas vagy más elven működő detektor hiányában teljes fázisválasztást biztosító mintabeviteli egység alkalmazása javasolt. Két AFS detektor párhuzamos kapcsolásával két elem szimultán speciációjára alkalmas, valódi minták elemzését biztosító módszer fejlesztése lehetséges.
- A speciációs analitika eredményeinek mennyiségi kiértékelésére számos kalibrációs technika áll rendelkezésre, melyek alkalmazhatósága minden esetben feladatfüggő, a minta mátrixa, a minta száma és a használandó analitikai módszer határozza meg.
- A bevezetett speciációs módszerek teljesítményének folyamatos ellenőrzését RM ill. CRM minták rendszeres használata és az eredményekkel készített kontrollkártya biztosíthatja.

Összefoglalóan megállapítható, hogy a speciációs analitika minden lépésében vannak olyan kritikus pontok, melyeket külön külön kell kézben tartani, de a speciációs módszerek lépései mégsem

kezelhetők egymástól teljesen függetlenül. A lépések olymódon való összehangolására van szükség, hogy a vizsgált mintát jellemző speciációs információ az utolsó lépésig megmaradjon.

## ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

1. Megállapítottam, hogy a speciációs környezetanalitikai vizsgálatok elemspecifikus tervezést igényelnek. Vizsgálataimmal igazoltam, hogy a tengervíz szerves ón szennyezésének monitorozására tervezett kísérletsorozat arzén hasonló megfigyelésére nem alkalmas, az elem és specieszeinek különböző beépülési mechanizmusa miatt.
2. Igazoltam, hogy a speciációs mintavétel után lehetőleg azonnal végre kell hajtani az elemzést vagy tartósítani kell a mintát. Ez a minták egyedi tartósítási és tárolási paramétereinek meghatározását követeli, azonban a tartósítás ritkán jár száz százalékos eredménnyel.
  - Bemutattam, hogy a vizsgált szerves arzén specieszek stabilitása vizes oldatban nem biztosítható, míg a brazil dió minták szerves szelén specieszei olyan stabilisak, hogy referencia minta készítését is lehetővé teszik.
3. A homogenizálás mértéke és a vizsgálati mintarészlet mérete jelentősen befolyásolja a speciációs mérési eredmények megbízhatóságát. Kagylóminták higany speciációjával és brazil dió minták szelén speciációjával meghatároztam a homogenitás mértékének hatását a mérési eredmények reprodukálhatóságára. Megállapítottam, hogy az alminták együttes homogenizálása javítja a homogenitás mértékét, ez azonban környezeti információ veszteségéhez vezethet a speciesz analitikában is.
4. Megállapítottam, hogy az extrakció hatásfokának ellenőrzése elengedhetetlen, de még a speciesz hozzáadás/visszanyerés adatokat is kritikával kell kezelni.
  - Kifejlesztettem a négy napot igénybe vevő BCR három-lépéses szekvenciális extrakció két jelentősen rövidített változatát ultrahang és mikrohullámú besugárzás felhasználásával és a CRM 601 bizonylatolt referencia minta (CRM) használatával meghatároztam a módszer pontosságát és megbízhatóságát befolyásoló paramétereket.
  - Csirkehús minták arzén speciációjával bemutattam, hogy ha az extrakciós paraméterek változtatása már a mennyiségi meghatározás minőségét befolyásolná, akkor az elválasztási paraméterek módosítását kell alternatív megoldásként számításba venni. A példával bizonyítottam, hogy a vizsgált minta jellege és a mért specieszek koncentrációja is nagymértékben befolyásolja az extrakciós technikák alkalmasságát.
5. Megállapítottam, hogy az elválasztások hatékonyságát nagymértékben befolyásolják a mintaelőkészítés körülményei, melyek elválasztással való összehangolása, feltétele a megbízható speciációs analitikai eredményeknek.

- Vizsgálataim azt bizonyították, hogy nagy hatékonyságú porlasztót alkalmazó rendszereknél, mint a HPLC-HHPN-AFS és a HPLC-USN-AFS, az extrahálószer és a mintabeviteli egység választása befolyásolja a kromatogram minőségét és olyan háttérjeleket okozhat, melyek kiküszöbölésére a teljes fázisválasztást biztosító hidridfejlesztés nyújt lehetőséget.
  - Bizonyítottam, hogy szerkezetazonosításra alkalmas detektor és CRM hiányában, az addíció és a két különböző elven működő kromatográfia nyújt megbízható minőségbiztosítási alternatívát az ismert módosulatok azonosítására.
6. Bizonyítottam, hogy az elválasztás előtt ill. az elválasztás után alkalmazott származékképzés növelheti a módszerek szelektivitását és érzékenységét, azonban számos hibaforrást (szennyezést, műtermékképződést, stb) is rejt magában.
- Megállapítottam, hogy a szerves szelén módosulatok közvetlenül is képeznek hidridet, lásd: HPLC-HG-AFS rendszer, amely a szelén specieszek ezen jellemzőjét használja ki. Annak ellenére, hogy a szelén aminosavak hidridképzési hatásfoka elmarad a száz százaléktól, a nagy hatékonyságú porlasztót alkalmazó rendszerhez képest jelentős kimutatási határ javulást eredményez. A hidridfejlesztés előtti előredukció alkalmazásával a speciációs mérőrendszer – HPLC-TO-UV-HG-AFS – ugyan bonyolultabbá válik és így a hibaforrások száma növekszik, azonban növeli a módszer érzékenységét és a hidridet nem képző Se(VI) Se(IV)-é redukálásával a meghatározható specieszek számát is.
7. Példákkal támasztottam alá, hogy a speciációban szükség lenne a szerkezetazonosításra alkalmas detektálás használatára.
- Bizonyítottam, hogy az atomfluoreszcens detektálás bár elemspecifikus technika, porlasztásos mintabeviteli egység használatakor számolni kell olyan háttérjelek megjelenésével, amelyeket nem a mérendő elem specieszek eredményeznek.
  - Bemutattam, hogy két egyelemes AFS detektor párhuzamos kapcsolásával két elem szimultán speciációjára alkalmas, valódi minták elemzését biztosító módszer fejlesztése is lehetséges.
8. Megállapítottam, hogy a speciációs analitika kalibrálása csak speciesz specifikusan végezhető, s a mátrixhatások miatt ritkán elegendő a hagyományos kalibráció. Standard addíció vagy bizonylatolt referencia mintával történő kalibráció az eredmények megbízhatóságát növeli.
- Bizonyítottam, hogy a hagyományos kalibráció egyszerű mátrix esetén (természetes vízminták) megbízhatóan alkalmazható speciációs eredmények mennyiségi meghatározására.
  - Kagylóminták metil-higany tartalmának mennyiségi meghatározásával bemutattam, hogy módosíthatlan kalibrációsor és belső standard együttes használata alkalmas bonyolult analitikai folyamatok veszteségeit nyomon követni a mintaelőkészítés első lépésétől a detektálásig.

- Osztrigaminták arzenobetén tartalmának mennyiségi meghatározásával szemléltettem, hogy a belső kalibrációs technika bár rendkívül munkaigényes, a mátrix figyelembe vétele miatt a legmegbízhatóbb kalibrációs megoldás.

## PUBLIKÁCIÓK

### Hazai közlemények

#### *Szakmai folyóirat*

1. **Ipolyi I.**, Stefánka Zs, Fodor P.: *Módszerfejlesztés szeleno-aminosavak és szelén(IV) közvetlen hidridfejlesztéssel történő meghatározásához*  
Magyar Kémiai Folyóirat, 2001, **107**, 31-35.
2. Stefánka Zs., Dernovics M., **Ipolyi I.**, Mátyás A., Abrankó L., Fodor P.: *HPLC-UV-HG-AFS módszer szeleno-aminosavak és szervesen szelén specieszek meghatározása*  
Anyagvizsgálók lapja, 2003, **13**, 23-27.

#### *Konferencia kiadvány*

1. **Ipolyi I.**, Varga G., Mester Z., Fodor P.: *Króm speciáció optimalása*  
39.MSzV.Kiadványa, Mosonmagyaróvár, 1996. 80. – poszter.
2. **Ipolyi Ildikó** :*Speciációs kutatások a KÉE Kémia és Biokémia Tanszékén*  
Előadás, MTA Spektrokémiai és Környezetkémiai Bizottságának ülése  
Debrecen, 1999. Április - előadás
3. **Ipolyi I.**, Stefánka Zs., Fodor P.: *Multieleemes speciációs rendszerek fejlesztése As és Se módosulatok szimultán meghatározására*  
43.MSzV Kiadványa, Zalaegerszeg, 2000. 51. - előadás
4. Stefánka Zs., **Ipolyi I.**, Fodor P.: *Módszerfejlesztés szelenoaminosavak és Se(IV) meghatározásához direkt hidridfejlesztéssel HPLC-HG-AFS rendszeren*  
43.MSzV Kiadványa, Zalaegerszeg, 2000, 96. – előadás.
5. Stefánka Zs., Dernovics M., **Ipolyi I.**, Fodor P.: *Mintabeviteli technikák összehasonlítása biológiai minták szelén speciációjánál*  
44. MSzV Kiadványa, Baja, 2001, 106. – előadás.
6. Dernovics M., Stefánka Zs., **Ipolyi I.**, Fodor P.: *Mintaelőkészítési módszerek összehasonlítása szelénrel dúsított csiperkegomba módosulatanalitikai vizsgálatához*  
44. MSzV Kiadványa, Baja, 2001, 29. – előadás.

7. Sörös Cs., **Ipolyi I.**, Dernovics M., Fodor P.: *Arzén speciáció a gyakorlatban*  
45. MSzV Kiadványa, Siófok, 2002, – előadás.
8. Abrankó L., **Ipolyi I.**, Stefánka Zs., Fodor P.: *Az induktív csatolású plazma-repülési idő tömegspektrometria (ICP-TOFMS) analitikai alkalmazhatósága*  
45. MSzV Kiadványa, Siófok, 2002, – előadás.

## **Külföldi közlemények**

### ***Szakmai folyóirat***

1. **I. Ipolyi**, P. Fodor: *Development of analytical systems for the simultaneous speciation of arsenic [As(III), methylarsonic acid, dimethylarsinic acid, As(V)] and selenium [Se(IV), Se(VI)]*  
Analytica Chimica Acta, 2000, **413**, 13-23.
2. **I. Ipolyi**, Zs. Stefánka, P. Fodor: *Speciation of Se(IV) and the Selenoamino Acids by high performance liquid chromatography - direct hydride generation – atomic fluorescence spectrometry*  
Analytica Chimica Acta, 2001, **435**, 367-375.
3. Zs. Stefánka, **I. Ipolyi**, M. Dernovics, P. Fodor: *Comparison of sample preparation methods based on proteolytic enzymatic processes for Se-speciation of edible mushroom (Agaricus bisporus) samples*  
Talanta, 2001, **57**, 437-447.
4. **I. Ipolyi**, W.Corns, P. Stockwell, P. Fodor: *Speciation of Inorganic Selenium and Selenoamino Acids by HPLC-UV-HG-AFS system*  
Journal of Automated Methods and Management in Chemistry, 2001, **23**, 167-172.
5. **I. Ipolyi**, C. Brunori, C. Cremisini, P. Fodor, L. Macaluso and R. Morabito: *Evaluation of performances of time-saving extraction devices in the BCR 3-steps sequential extraction procedure*  
Journal of Environmental Monitoring, 2002, **4**, 541 – 548.
6. **I. Ipolyi**, P. Massanisso, S. Sposato, P. Fodor and R. Morabito: *Concentration levels of total and methyl mercury in mussel samples collected along the coasts of Sardinia Island (Italy)*  
Analytica Chimica Acta, közlésre elfogadott.
7. E.T.Bodó, Zs. Stefánka, **I. Ipolyi**, Cs. Sörös, M. Dernovics and P. Fodor: *Preparation, homogeneity and stability studies of candidate LRM for selenium speciation*  
Journal of Analytical and Bioanalytical Chemistry, közlésre elfogadott.

## **Konferencia kiadvány**

- 1. I. Ipolyi, Zs. Stefánka, P. Fodor:** *Simultaneous Se and As Speciation Using an HPLC-HG-AFS System*  
10<sup>th</sup> Biennial National Atomic Spectroscopy Symposium, Sheffield (United Kingdom), 2000, 222.  
– poszter.
- 2. I. Ipolyi, Zs. Stefánka, P. Fodor:** *Possibilities of simultaneous Se and As speciation using HPLC-AFS system*  
4<sup>th</sup> Euroconference on Environmental Analytical Chemistry, Visegrád, 2000, 82. – előadás.
- 3. I. Ipolyi, M.Dernovics, Zs. Stefánka, P.Fodor:** *Investigations of matrix effects occurring during the Se speciation of Agaricus bisporus with HPLC-HHPN-AFS system*  
Winter Conference on Plasma Spectrochemistry, Hafjell (Norvégia), 2001, 41. – poszter.
- 4. W.T.Corns, I.Ipolyi, P.B.Stockwell, P.Fodor:** *Speciation of Inorganic Selenium and Selenoaminoacids by HPLC-HG-AFS*  
2001 Pittsburg Conference, New Orleans (USA), 2001, 93. - előadás.
- 5. Zs. Stefánka, I.Ipolyi, M.Dernovics, P.Fodor:** *Comparison of sequential sample preparation methods of selenised mushroom (Agaricus bisporus)*  
Second International Conference on Trace Element Speciation in Biomedical, Nutritional and Environmental Sciences, München – Neuherberg (Germany), 2001, 48. - előadás.
- 6. P. Fodor, I. Ipolyi, Zs. Stefánka, M. Dernovics:** *New directions and results on speciation analysis at the Department of Applied Chemistry of Szent István University*  
X. Hungarian-Italian Symposium on Spectrochemistry – Trace Substances in the Biosphere, Eger, 2001. - előadás.
- 7. I.Ipolyi, P.Fodor, C.Brunori, C.Cremisini, M.Galletti, L.Macaluso, R.Morabito:** *Evaluation of performances of time-saving extraction devices in the BCR three steps sequential extraction procedure*  
X. Hungarian-Italian Symposium on Spectrochemistry – Trace Substances in the Biosphere, Eger, 2001. - előadás.
- 8. M. Dernovics, A. Mátyás, Zs. Stefánka, I. Ipolyi, P. Fodor:** *A complex speciation study of a sample with high SeMet-content: brazil nuts (Bertholletia excelsa)*  
11<sup>th</sup> Biennial National Atomic Spectroscopy Symposium, Loughborough, 2002. - előadás.



- 9. I. Ipolyi**, Cs. Sörös, P. Fodor: *The challenge of the new EU drinking water regulation and the natural arsenic contamination of drinking water reserves in Hungary*  
Arsenic Speciation Workshop, Ghent (Belgium), 12-13. September 2002 – oral presentation.
- 10. I. Ipolyi**, S. Sposato, F. Di Rosa, P. Massanisso, Cs. Sörös, T. E. Bodó, P. Fodor, R. Morabito:  
*Determination of mercury, arsenic and tin species in mussels from Sardinia Island (Italy)*  
4<sup>th</sup> Aegean Analytical Days, Lesvos (Greece), Sept 2002 – poster.