



Mintaelőkészítési és mintabeviteli módszerek fejlesztése krómspeciációs elemzésekhez

doktori (PhD) értekezés tézisei

Béni Áron

Témavezető: Dr. Posta József

Development of the sample preparation and sample introduction methods for chromium speciation

Ph.D. Theses

Béni Áron

Supervisor: Dr. Posta József

Debreceni Egyetem, Természettudományi és Technológiai Kar
Debrecen, 2007

1. BEVEZETÉS

Napjainkban az analitikai kémiában egyre nagyobb az igény arra, hogy ne csak a nyomelem teljes koncentrációját, hanem annak különböző vegyértékű, oxidációs állapotú, kémiai kötésben lévő formáit is ismerjük a mintában. Az elemeknek ugyanis a kémiai formájától függ az élettani hatása, toxicitása. Ez az igény segítette a speciációs analitika kialakulását és fejlődését.

Az elemformák eltérő élettani hatására az egyik jellemző példa a króm. A természetben a króm Cr(III), illetve Cr(VI) vegyértékállapotú formában van jelen. E két forma környezetre és biológiai rendszerekre gyakorolt hatása teljesen ellentétes. A Cr(III) vegyületek a szervezet számára esszenciális tulajdonsággal bírnak. Az élő szervezet anyagcsere folyamataiban ugyanis elengedhetetlenek, fokozzák számos enzim aktivitását és stimuláló hatással vannak a koleszterol- és zsírsavszintézisre, ezzel szemben a Cr(VI) vegyületek toxikusak, rákkeltők, mivel a sejtfalon könnyen behatolnak és oxidáló hatásuknál fogva a DNS kódot megváltoztatva rákos megbetegedéseket okozhatnak. A Cr(VI) vegyületek többsége igen jól oldódik a vízben, ráadásul különböző ipari tevékenységek (festékgyárak, víztisztító berendezések) is növelhetik a természet Cr(VI) koncentrációját.

A króm(III) és króm(VI) ellentétes élettani hatása miatt igen fontos olyan analitikai módszerek kidolgozása, amelyek segítségével a természetes mintákban (pl. ivóvíz, felszíni víz, tengervíz, stb.) e két vegyértékformát külön-külön meg tudjuk határozni.

A 70-es évektől kezdve a mai napig számos krómspeciációs analitikai módszer látott napvilágot. A krómspeciáció fejlődésének hajtóereje az, hogy szükségessé vált a különféle mintákban az egyes krómformák egyre kisebb koncentrációinak megbízható, egyszerű és gyors kimutathatósága. E módszerek alapja, hogy a króm(III) és króm(VI) eltérő fizikai és/vagy kémiai tulajdonságait felhasználva valamilyen eljárással (extrakciós, kromatográfiás, elektrokémiai, termikus) elválasztjuk egymástól és külön-külön detektáljuk. Az egyes krómformák detektálására elterjedten alkalmaznak atomspektrometriás módszereket. Az atomspektroszkópiás elemszelektív detektálásnál kulcsfontosságú a megfelelő mintabeviteli rendszerek (on-line elemzésnél az interfész) használata, amelynek fejlesztésével jelentősen javítható a módszer kimutatási határa. Általában az on-line kromatográfiás rendszerek egységnyi idő alatt több mintával tudnak megbirkózni, de létrehozásuk eléggé költséges. Ezért napjainkban az on-line rendszerek mellett az off-line extrakciós módszereknek is van létjogosultságuk, mivel egyszerűen, költség-hatékonyan oldható meg velük a krómformák nagy érzékenységű meghatározása.

2. CÉLKITŰZÉSEK

Az atomspektroszkópiában kulcsfontosságú az alkalmazott mintabeviteli rendszer, mely hatásfokának növelésével jelentősen javítható a jel/zaj arány. Ennek megfelelően célom volt, hogy olyan mintabeviteli rendszert dolgozzak ki, mely nagy hatékonysággal juttatja be a mintaoldatot a lángba és egyúttal interfézként is szolgál on-line krómspeciációs módszerekben.

Egyes Cr(III) vegyületek illékonyságát és az elektrotermikus elpárologtatást felhasználva, olyan krómspeciációs módszer kidolgozása, ahol az egyes krómformák elválasztását maga az elektrotermikus elpárologtató rendszer, detektálásukat a láng atomabszorpciós műszer végzi.

A rendelkezésemre álló folyamatos folyadék-folyadék extrakciós eszközt és a pneumatikus porlasztó szívóhatását felhasználva, olyan módszert dolgozzak ki, mellyel a láng atomabszorpciós berendezés alkalmassá tehető az extrakció folyamatának követésére és emellett a minta Cr(VI) tartalma is jelentősen dúsítható.

A napjainkban megjelent folyamatos egycseppes mikroextrakciós (CFME) technikát és a grafitkemencés atomabszorpciós berendezést felhasználva krómspeciációs módszereket dolgozzak ki.

A grafitkemencés atomabszorpciós technikára alapozva, olyan új folyadék-folyadék extrakciós módszerek kidolgozása, mely az eddigieknél nagyobb teljesítőképességű (jobb kimutatási képességű, szelektívebb, gyorsabb és olcsóbb). Az általam kidolgozott folyadék-folyadék extrakciós módszerekkel felszíni és felszín alatti vízminták egyes krómformáinak meghatározását tűztem ki célul.

3. ALKALMAZOTT VIZSGÁLATI MÓDSZEREK

On-line krómspeciációhoz Simadzu 7A típusú HPLC pumpát, Rheodyne PEEK (poliéter-éter-keton) betétes mintabemérő csapot, mintahurokot (200 μ L), PEEK csöveket és fordított fázisú C18-as oszlopot használtam. A láng atom spektroszkópiás vizsgálat során az interfész a sajáttervezésű porlasztó-égő rendszer, melyben a nagynyomású folyadékszál képzéséhez 20 μ m-es lyukátmérőjű gyémántot és ütközőtestként 2 mm átmérőjű kerámiarudat alkalmaztam.

A krómformák termikus elválasztásához Kántor és mtsi által készített elektrotermikus elpárologtató (ETV) cellát használtam. Az FAAS műszerrel való összeköttetést házilag gyártott interfésszel biztosítottam, melynek segítségével az elpárologtatott minta a lángba

jutott. Az ETV cellához ETAE CS 02 típusú vezérlőegység és ETAE PS 02 típusú generátor kapcsolódott.

Az extrakció folyamatának vizsgálatához és a minta króm(VI) tartalmának dúsítására egy a Tanszékünkön szabadalmaztatott eszközt használtam.

Az egycseppes mikroextrakcióhoz Knauer 64 típusú HPLC pumpát, Rheodyn PEEK (poliéter-éter-ke-ton) betétes mintabemérő csapot, PEEK csöveket ($\varnothing=2,5$ mm), házilag gyártott mikroextrakciós kamrát és Hamilton (10 μ L) fecskendőt alkalmaztam.

Az elválasztás és dúsítás után a minták krómtartalmát Pye Unicam SP 1900 típusú lángatomabszorpciós/emissziós spekrométerrel (FAAS, FES), Varian SpectrAA-10 és Perkin-Elmer AAnalyst 600 grafitkemencés atomabszorpciós (GFAAS) készülékekkel határoztam meg.

4. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

1. A nagynyomású hidraulikus porlasztót, mint nagy hatékonyságú atomspektrometriás mintabeviteli eljárást felhasználva olyan új mintabeviteli módszert alakítottam ki, amely 100%-os mintabevitelt biztosít a lángatomabszorpciós és lángfotometriás mérésekhez. A kidolgozott technika szerint a nagynyomású porlasztófejet az égőfej belsejébe helyeztem el. Az égőfejből kijutó nagynyomású folyadékszálát a lángban 2 mm átmérőjű izzó kerámia rúddal ütköztettem, ezáltal megfelelő paraméterek mellett a teljes mintamennyiség bejutott a lángba. A Liedenfrost hatásnak köszönhetően a kerámiarúd közvetlenül nem érintkezett a minta oldattal, így elkerülhető volt a rendszer memória effektusa. A mintabevitel során a minta elkerülte a láng reakciózónáját, így jóformán tisztán termikus úton ment végbe az atomizáció. Meghatároztam az új mintabeviteli rendszer optimális működési paramétereit, valamint megvizsgáltam a lángban a szabad króm és nátrium atomok eloszlását is. Az általam kidolgozott módszer előnye, hogy alacsony (0,5 mL/perc) mintabeviteli sebességet igényel és így az AAS készülék könnyen összeköthető HPLC-vel és speciációs analitikai vizsgálatok is elvégezhetőek. E rendszer segítségével HPLC-FAAS kapcsolt technikát alakítottam ki, melyet on-line Cr(III) és Cr(VI) meghatározására használtam fel. Az így kialakított rendszer az eredeti módszerhez képest jelentős jel/zaj arány javulását eredményezett.

2. Meghatároztam és optimáltam az ETV külső, belső és a mintaszállító argongáz áramlási sebességét ahhoz, hogy az ETV-FAAS módszert különböző króm(III) és króm(VI) vegyületek termikus viselkedésének tanulmányozására tudjam használni. Az ETV és a FAAS összekötéséhez házilag gyártott interfészt használtam. A Cr(III) és Cr(VI) vegyületek ionos

formában nem mutattak számottevő eltérést a termikus viselkedésükben. A 2-teonil-trifluoro-aceton (TTA) segítségével azonban a króm(III) és króm(VI) egy lépésben történő elválasztását és meghatározását értem el. A módszer alapja, hogy a két krómforma a különböző komplexképző tulajdonsággal rendelkezik. 5,6-os pH a Cr(III) a TTA-val olyan illékony komplexet képez, amely már az elektrotermikus elpárologtatás hamvasztási programja alatt eltávozik az ETV cellából. Cr(VI)-tal a TTA nem képez komplex vegyületet, így e krómforma illékonysága nem változik, mely csak az atomizációs program során párolog el a grafitcsőből. Eredményként egy két csúcsból álló „elektro-termogramot” kaptam, ahol az első csúcs a Cr(III)-ra, míg a második a Cr(VI)-ra vonatkozik, melyek csúcsmagasságából vagy görbe alatti területéből meghatározható az egyes krómformák koncentrációja a mintában. Az egyes krómformák megbízható meghatározásához elengedhetetlen volt a PdCl₂ mátrix módosító alkalmazása, melynek feltételezett mechanizmusát írtam le.

3. A Tanszékünkön korábban kifejlesztett folyamatos extrakciós eszköz alkalmazásával valósítottam meg a Cr(VI) extrakcióját és dúsítását. Az ion-pár komplex kialakításához kloroformban oldott trioktil-metil-ammónium-kloridot (aliquat-336)-ot használtam, mely 2-5 pH tartományban pillanatszerűen képez ion-pár vegyületet a Cr(VI)-al, amely csak a szerves fázisban oldódik. Az eszközt FAAS technikával kötöttem össze, amely biztosította az eszköz működését, valamint nyomon követte az extrakció folyamatát. A kloroform krómtartalmát GFAAS technikával határoztam meg. Ezzel a módszerrel 50-szeres dúsítást értem el. A módszer biztonságosan használható nagy Cr(III) feleslege mellett is. A módszer kimutatási határa 10 ng/L-nek adódott.

4. Krómspeciációs és dúsítási módszereket dolgoztam ki a folyamatos egycseppes mikroextrakció (CFME) és GFAAS technika felhasználásával. A kb 0,5 mL térfogatú extrakciós cellában Hamilton fecskendővel 3-5 µL térfogatú kloroformos cseppet állítottam elő. A vizes oldat áramoltatásához HPLC pumpát használtam. Az extrakció végén a cseppet visszaszívtam a Hamilton fecskendőbe. A fecskendő tartalmát közvetlenül a grafitcsőbe juttattam és meghatároztam annak elemtartalmát. Ezzel a technikával az egyes krómformákra egy-egy dúsítási módszert dolgoztam ki.

a. A Cr(III) dúsítását 8-hidroxikinolin (oxin) segítségével végeztem. Az oxin-t előzetesen kloroformban oldottam. Az eluenst és a mintát pufferrel 8-as pH-ra állítottam be és 40 °C-ra melegítettem fel. A kloroformos csepp krómtartalmát GFAAS módszerrel határoztam meg. Meghatároztam a minimálisan szükséges extrakciós időt. A módszer kimutatási határa 80 ng/L-nek adódott.

- b.** A Cr(VI) dúsítására tridecil-metil-ammónium-klorid (TDMA) ion-pár komplexképzőt használtam. Az eluenst és a mintát szintén pufferrel 4-es pH-ra állítottam be, és itt is meghatároztam a kloroformos csepp krómtartalmát GFAAS módszerrel és a minimálisan szükséges extrakciós időt. A módszer kimutatási határa 50 ng/L-nek adódott.

5. Olyan minta-előkészítési módszereket dolgoztam ki, amelyek a GFAAS módszert alkalmassá teszik krómspeciációs elemzéshez. Ezen módszerek folyadék-folyadék extrakción alapulnak, amelyekkel jelentős dúsítás érhető el. Az egyes fázisok krómtartalmának meghatározására GFAAS technikát alkalmaztam. Meghatároztam az egyes módszerek teljesítőképességet (kimutatási határát, szelektivitását, szórását, stb). A króm(VI) elválasztására és dúsítására három, a króm(III)-ra pedig két eljárást dolgoztam ki.

- a.** A króm(VI) hidrogén-peroxid hatására megfelelő pH-n diperoxo-króm képződik, amely igen jól oldódik etil-acetátban. Ezzel a módszerrel közel 100-os hatásfokkal sikerült elválasztanom a króm(III)-at a króm(VI)-tól. Az extrakcióval a minta Cr(VI) tartalmának 5-szörös dúsítását értem el. A szerves fázis krómtartalmát GFAAS módszerrel határoztam meg. E mellett további dúsítás céljából 1 mL KOH oldatba (10% m/m) visszarázható a szerves fázis krómtartalma, így 15-szörös dúsítást értem el. A teljes eljárás kimutatási határa 50 ng/L -nek adódott.
- b.** A króm(VI) megfelelő pH-n ion-pár komplexet képez a tetrabutil-ammónium-bromiddal (TBA-Br). Ez a vegyület vízben szintén igen rosszul, de izobutil-metil ketonban jól oldódik. Az extrakció után a szerves fázis krómtartalmát GFAAS módszerrel detektáltam. Tömény salétromsavval megvalósítható a szerves fázis krómtartalmának visszarázása vizes fázisba, amellyel 50-szeres dúsítást értem el. A módszer kimutatási határa 13 ng/L-nek adódott.
- c.** A króm(VI) tridecil-metil-ammónium-kloriddal (TDMA) ion-pár komplexet képez 2-5 pH tartományban, amely nagyon jól oldódik kloroformban. Az extrakció igen gyors és jól reprodukálható. A fázisok elválasztása után a fázisok krómtartalmát szintén GFAAS módszerrel határoztam meg. A módszer kimutatási határa 10-szeres dúsítással 38 ng/L-nek adódott. A módszert aliquat 336-al elvégezve nem mutatott számottevő eltérést.
- d.** A korábban említett TTA kelát képzővel megvalósítható a króm(III) elválasztása és dúsítása folyadék-folyadék extrakcióval. Az általam megvizsgált szerves

oldószeresek közül az izobutil-metil-ke-ton volt a legjobb. Az elválasztás optimális pH-ja 5,5 és komplexképző koncentrációja 0,15 mol/L-nak adódott. Vizsgálataim során azt is tapasztaltam, hogy az 50°C-os ultrahangos rázatás jelentős mértékben segíti a komplexképzést. A szerves fázis krómtartalmát GFAAS technikával határoztam meg. 10-szeres dúsítással a módszer kimutatási határa 37 ng/L-nek adódott.

- e. A 8-hidroxikinolin (oxin) króm(III)-al kelát komplexet képez, ami igen jól oldódik kloroformban. Az extrakció optimális pH-ja 8,0 az oxin koncentráció pedig 0,1 mol/L-nek adódott. Az 50 °C-os ultrahangos rázatás itt is segítette az elválasztást. A szerves fázis krómtartalmát GFAAS technikával határoztam meg. A módszer kimutatási határa 10-szeres dúsítás esetén 22 ng/L-nek adódott.
- f. Az általam kidolgozott módszereket házilag előállított standard oldattal hitelesítettem és ezután ezeket a módszereket alkalmaztam természetes vízminták és talajextraktumok Cr(III) és Cr(VI) tartalmának meghatározására. A kidolgozott módszerek jól használhatók voltak a krómformák meghatározására.

5. AZ EREDMÉNYEK GYAKORLATI ALKALMAZÁSA

Munkám során új mintabeviteli rendszert és krómspeciációs módszereket dolgoztam ki, melyek önmagukban hordozzák az alkalmazási lehetőségeket.

Az általam kifejlesztett új atomspektroszkópiás mintabeviteli rendszert alkalmaztam HPLC-FAAS kapcsolt technika összeállítására és Cr(III)-Cr(VI) on-line elválasztására és meghatározására. Ez a rendszer alkalmazható más elemspeciációs analitikai módszerre is és ezáltal javítható azok kimutatási határa is.

Az ETV-FAAS rendszerre kidolgozott krómspeciációs módszerrel megvalósítható a minta egy lépésben történő Cr(III), illetve Cr(VI) tartalmának meghatározása. Ennek a módszernek a teljesítőképessége nagymértékben javítható, ha ETV-FAAS helyett ETV-ICP-MS kapcsolt technikát alkalmazunk.

A kidolgozott elválasztási/dúsítási módszerek alkalmazásával különböző vízminták, talajextraktumok Cr(III)- és Cr(VI)-tartalmát határoztam meg GFAAS technikával. Ezeknek a módszereknek az előnye a költséghatékonysága, a krómformák nagyfokú dúsítása és egyszerű alkalmazhatósága GFAAS technikával, így a krómformák ng/L koncentráció tartományban határozhatóak meg.

1. INTRODUCTION

Nowadays the analytical chemistry is needed not only to determine the trace element's total concentrations, but it is also important to know the different valency, oxidation state and chemical-bond's forms in samples. The elements' physiological and toxicological effects depend on their chemical forms. These facts helped to establish and to improve the speciation analysis.

One representative example for the elements' forms dissimilar physiological effect is the chromium. In the nature the chromium exists in either Cr(III) or Cr(VI) valency state. These forms have adverse influences on the environmental and biological systems. The Cr(III) compounds are essential: they are required for the metabolism of the organism, boost many enzyme's activity and have stimulating effect on cholesterol- fatty acid synthesis. On contrary, the Cr(VI) compounds are toxic, carcinogenic, because they can easily penetrate through the cell membrane and since having oxidising behaviour they tend to change the DNA code which can cause cancer. Lots of Cr(VI) compounds can very easily soluble in water and other industrial activity (paintworks, water cleaning devices) can increase the concentration of Cr(VI) in the nature.

Because of the adverse physiological effects of chromium(III) and chromium(VI) it is very important to develop analytical methods that can be separate the two valency forms in natural samples (for example tap, surface and sea water, etc.)

From the 70's to present days many chromium speciation methods have been developed. The motivation force on the development of the chromium speciation is the requirement for a reliable, easy and fast determination the of sample's chromium species concentration. The basis of these methods is that the different physical and/or chemical behaviour of the chromium(III) and chromium(VI) are used in a sort of separation techniques (extraction, chromatography, electrochemical, thermal) to separate each other and to separately detect them. For chromium species detection the atomic spectroscopy technique is widely used. In the atomic spectroscopic detection the application of suitable sample introduction systems (the interface in the on-line analysis) is important. With development of the sample introduction systems the detection limit of these methods can significantly be improved. Generally, the on-line systems can cope with more samples at certain time, but there are usually very expensive. Therefore, there is a reason for the existence of the off-line systems besides the on-line systems, because the high sensitivity determination of the chromium species can be cost-effectively worked out on off-line systems.

2. AIM OF THE WORK

In atomic spectroscopy the sample introduction system has a key role, increasing its efficiency can significantly improve the signal/noise ratio. Accordingly, my aim was to develop such a sample introduction system, which can introduce the sample solution into the flame at high efficiency and in addition acts as an interface in the on-line chromium speciation methods.

Using certain volatile Cr(III) compounds and electrothermal vaporization my goal was the development of such a chromium speciation method where the separation of the chromium specieses is done by the electrothermal vaporization system while the flame atomic absorption instrument is used for detection.

Using the available continuous extraction device and pneumatic nebulizer's sucking effect development of a method with which the flame atomic absorption device can be adapted to track of the extraction's process and in addition the sample's Cr(VI) concentration can significantly be enriched.

To develop chromium speciation methods based on the recently appeared continuous-flow single-drop microextraction (CFME) technique and graphite furnace atomic absorption device.

Based on the graphite furnace atomic absorption technique to develop a new liquid-liquid extraction methods with higher performance (better limit of detection, more selective, faster and cheaper). My aim was to determine the chromium species in surface and under surface water samples with liquid-liquid extraction methods worked out by me.

3. EXPERIMENTAL METHODS

For on-line chromium speciation the following devices were used: Simadzu 7A type HPLC pump, PEEK (poly-ether-ketone) embed Rheodyne injector, sample loop (200 μ L), PEEK tubes while the reverse phase C18 column was used for chromatographics separation. In order to generate a high-pressure liquid jet a 20 μ m diameter diamond hole and a 2 mm diameter ceramics impact rod were used. They served as parts of the nebulizer-burner system designed by me. (The flame atomic spectroscopic detection was used as an interface my nebulizer-burner system, it was consisted of 20 μ m diameter diamond hole for high pressure liquid jet generation and 2 mm diameter impact rod for disintegration.)

For the thermal separation of the chromium species an electrothermal vaporization (ETV) cell from Kántor et al. has been used. The connection to the FAAS device was

established with a home made interface, which helped the vaporized sample to be introduced into the flame. The ETV cell was connected to an ETAE CS 02 type control unit and an ETAE PS 02 type generator.

To track the extraction and sample chromium(VI)'s content enrichment a device has been used. This device has been developed and patented by our Department.

For the single drop microextraction method the following devices were used: Knauer 64 type HPLC pump, PEEK (poly-ether-ketone) embed Rheodyne injector, PEEK tubes ($\varnothing=2.5$ mm), home made microextraction cell and Hamilton (10 μ L) syringe.

After the separation and preconcentration the samples's chromium concentration was determined by a Pye Unicam SP 1900 type flame atomic absorption/emission spectrophotometer (FAAS, FES), a Varian SpectrAA-10 and a Perkin-Elmer AAnalyst 600 graphite furnace atomic absorption (GFAAS) device.

4. NEW SCIENTIFIC ACHIEVEMENTS

1. Using a high pressure hydraulic nebulizer, as high efficiency sample introduction method in atomic spectroscopy, I have developed a new sample introduction, where the sample introduction efficiency into flame atomic absorption is 100%. According to the developed technique the high pressure nebulizer's head was installed into the burner head. The emerging high pressure liquid jet was impacted into a smouldering ceramic rod (2 mm diameter), therefore the full sample volume was introduced into the flame. Due to the Liedenforst effect the ceramic rod was not contacted with sample solution, this avoids the systems's memory effect. During the introduction process the sample evaded the flame's reaction zone, therefore the sample was atomized with almost a pure thermal process. I have determined the new sample introduction system's optimal operating parameter, and have studied the distribution of chromium and sodium atoms in flame. Advantage of the developed method is that it requires low flow rate (0.5 mL/min) and therefore the AAS device can be easily connected with HPLC for speciation analytical measurement.

This system HPLC-FAAS hyphenated technique has been used for the on-line Cr(III) and Cr(VI) determination. Signal to noise ratio of the original speciation method has been significantly improved by this system.

2. I have determined and optimized the external, internal and sample carrier argon's gas flow rate of the ETV, in order to make the ETV-FAAS technique to be able to be used for studying of some kind of chromium(III) and chromium(VI) compounds thermal behaviour.

The ETV and FAAS were connected by a home made interface. Neither the Cr(III) nor the Cr(VI) compounds' ionic forms have shown significant differences in their thermal behaviour. However, by the use of 2-theonyl-trifluoro-acetone (TTA) one step separation and determination of Cr(III) and Cr(VI) could be achieved. This method is based on the fact that the two chromium species have different complex forming behaviour. With TTA and Cr(III) at pH 5.6 such a volatile complex was formed, which was evaporated from ETV cell already during the ashing program. However, the TTA does not form complex with Cr(VI), therefore this chromium species does not change the vaporization's behaviour, it evaporates from graphite tube only during the atomization program. As a result an „electro-thermogram” with two peaks is created, where the first peak corresponds to the Cr(III) while the second corresponds to the Cr(VI), after that from the sizes or from the areas of the peaks the chromium specieses concentration in the samples can be determined. For the reliable determination of the certain chromium specieses the use of the PdCl₂ matrix modifier was required; its possible mechanism has been described by me.

3. Extraction and enrichment of the Cr(VI) has been done by our Department patented continuous extraction device. To form the ion-pair complex trioctyl-methyl-ammonium-chloride (aliquat 336) solved in organic phase was used since it rapidly forms ion-pair complexes with Cr(VI) at pH 1-6. The device was connected with the FAAS technique, which was ensured the operation of the device and tracked the extraction. The chloroform chromium content was determined with GFAAS. 50 fold enrichment and 10 ng/L detection limit were achieved with this method. The method can be safely used even at high Cr(III) concentration.

4. I have worked out chromium speciation and preconcentration methods with the use of the continuous single drop mikroextraction (CFME) and the GFAAS technique. In order to generate a chloroform drop of 3-5 µL volume inside the ca. 0.5 mL volume extraction cell a Hamilton syringe was used. An HPLC pump was used for circulating the water solution. At the end of the extraction the drop was taken back into the Hamilton syringe. The syringe's content was directly introduced into the graphite tube and its element concentration was determined. Based on this technique I have developed two chromium speciation method.

- a. Enrichment of the Cr(III) was done by 8-hydroxyquinolin (oxine). The oxine was solved in chloroform. Both the eluent and the sample were set to pH 8 and had been warmed until 40 °C temperature. The chromium concentration of the chloroform drop was determined by the GFAAS method. I have determined the minimal extraction time. The method's limit of detection was 80 ng/L.

- d. The liquid-liquid separation and enrichment of the chromium(III) can be realized with above mentioned TTA chelate aging. The isobutyl-methyl-ketone is the best organic solvent. The separation's optimal pH is 5.5 and the TTA concentration is 0.15 mol/L. Ultrasonication has significantly helped the complex forming at 50 °C temperature. After the extraction chromium concentration of the organic phase has been determined by the GFAAS technique. At 10-fold enrichment the detection limit of the method was 37 ng/L.
- e. The 8-hydroxyquinolin (oxine) forms chelate complex with Cr(III), which is very soluble in chloroform. The extraction's optimal pH is 8.0 and oxine concentration is 0.1 mol/L. Ultrasonication significantly helps the separation at 50 °C temperature, too. After the extraction chromium concentration of the organic phase was determined by the GFAAS technique. At 10-fold enrichment the detection limit of the method was 22 ng/L.
- f. These methods have been validated with home made standard reference material and later these methods were used for the determination of Cr(III) and Cr(VI) concentrations in natural water samples and soil extracts. These methods can be applied well for chromium speciation.

5. POSSIBLE APPLICATIONS OF THE RESULTS

New sample introduction system and chromium speciation methods have been developed as a result of my work. These results include some possible applications.

The developed new sample introduction in atomic spectroscopy has been applied in HPLC-FAAS hyphenated technique and for Cr(III)-Cr(VI) on-line separation and determination. On the other hand, this system can be used for other element speciation can improve their detection limit.

With the worked out chromium speciation method one step Cr(III) and Cr(VI) determination can be achieved on the ETV-FAAS system. This method's performance can be improved if ETV-FAAS is substituted with ETV-IPC-MS.

I have determined the Cr(III) and Cr(VI) content in some water and soil samples with the use of the self-developed separation/enrichment methods and the GFAAS technique. The advantage of these methods is the cost effectiveness, high chromium species enrichment and easy use with GFAAS technique, therefore the concentration of the chromium specieses can be determined at the ng/L level.

6. TUDOMÁNYOS KÖZLEMÉNYEK (PUBLICATIONS)

6.1. Az értekezéshez kapcsolódó közlemények (Articles connected to the thesis)

1. **Á. Béni**, I. Kiss, S. Berényi, J. Posta, *Atomic distributions in acetylene-air flame using hydraulic high pressure nebulization with direct (100%) introduction of solutions Applications to speciation analysis*, Microchem. J., **2007**, 8, 103-108.
2. **Á. Béni**, R. Karosi, J. Posta, *Speciation of hexavalent chromium in waters by liquid-liquid extraction and GFAAS determination*, Microchem. J., **2007**, 8, 109-114.
3. J. Posta, A. Halász, **Á. Béni**, J. Lakatos, L. Szűcs, *Formation and composition of dry aerosols in flames using atomic absorption spectrometry and thermo-analytical methods*, Spectrochim. Acta B (közlésre beküldve)
4. Dr. Posta József, Nagy Dávid, Béni Áron, Kapitány Sándor, *Folyadék-folyadék extrakciós elválasztások, dúsítások mechanizmusának követése atomabszorpciós spektrométerrel kombinált folyamatos extraháló készülékkel. A módszer alkalmazása krómspeciációs célra*, Anyagvizsgálók Lapja (közlésre beküldve)

6.2. Az értekezéshez nem kapcsolódó közlemények (Article not detailed in the thesis)

1. R. Kovács, **Á. Béni**, R. Karosi, Cs. Sógor, J. Posta, *Determination of chromium concentration in foods and dietary supplement*, Food Chem., **2007**, 105, 1209-1213.

6.3. Az értekezéshez kapcsolódó előadások, poszterek (Lectures and posters connected to the thesis)

1. Posta József, Lakatos János, Berényi Sándor, **Béni Áron**, *Száraz aeroszolok és atomizációs folyamatainak felhasználása a nyomelem- és a speciációs analitikában*, 46. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés, 2003, Szeged, MKE kiadvány 42. o.
2. **Béni Áron**, Berényi Sándor, Posta József, *Atomizációs és gerjesztési folyamatok tanulmányozása 100%-os mintabevitelt biztosító FES/AAS égőrendszerrel*, 46. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés, 2003, Szeged, MKE kiadvány 72. o.
3. Berényi Sándor, **Béni Áron**, Posta József, *Környezeti minták szerves szulfát- és foszfáttartalmának meghatározása kapcsolt technikával, atomabszorpciós spektrometriás detektálása*, 46. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés, 2003, Szeged, MKE kiadvány 132. o.
4. **Béni Áron**, Berényi Sándor, Posta József, *Atomizációs és gerjesztési folyamatok tanulmányozása 100%-os mintabevitelt biztosító FES/AAS égőrendszerrel*, 47. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés, 2004, Balatonföldvár, MKE kiadvány 216. o.

5. Kiss Ildikó, Berényi Sándor, **Béni Áron**, Posta József, *Új lángatomabszorpciós spektrometriás módszer kidolgozása környezeti minták kéndioxid-, kénsav-, szulfát- és foszfortartalmának meghatározására*, 47. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés, 2004, Balatonföldvár, MKE kiadvány 225. o.
6. Karosi Roland, **Béni Áron**, Posta József, *Cr(III) és Cr(VI) extrakciós elválasztása és GFAAS meghatározása ivóvízben*, 48. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés, 2005, Hajdúszoboszló, MKE kiadvány, 86.o
7. J. Posta, **Á. Béni**, R. Karosi, V. Andruch, J. Balogh, *Separation of chromium(VI) using complexation and its determination with GFAAS in environmental samples*, XII Hungarian-Italian Symposium on Spectrochemistry: Environmental Pollution and Human Health, 2005, Pécs, HISS kiadvány 54. p.
8. **Á. Béni**, I. Kiss, S. Berényi, J. Posta, *Study of atomization and generating processes with the FES/AAS combustion system ensuring 100% sample input*, XII Hungarian-Italian Symposium on Spectrochemistry: Environmental Pollution and Human Health, 2005, Pécs, HISS kiadvány 81. p.
9. J. Posta, H. András, **Á. Béni**, J. Lakatos, L. Szűcs, *Special flames and furnaces to study the formation and composition of the dry aerosols*, VII European Furnace symposium on Atomic Absorption Spectrometry, XII Solid Sampling Colloquium with Atomic Spectrometry, St. Petersburg, 2006, EFS kiadvány 31. p.
10. Posta József, Halász András, **Béni Áron**, Berényi Sándor, *Száraz aeroszolok képződésének és összetételének követése atomabszorpciós és termikus módszerekkel*, 49. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés, 2006, Miskolc, MKE kiadvány 101. o.
11. **Béni Áron**, Karosi Roland, Molnár Róbert, Posta József, *Krómmformák extrakciós elválasztása és Cr(III) meghatározása grafitkemencés atomabszorpciós spektrometriás módszerrel*, 49. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés, 2006, Miskolc, MKE kiadvány 148. o.
12. Nagy Alida Nóra, **Béni Áron**, Posta József, *Extrakciós módszer kidolgozása tetrabutyl-ammónium-bromid komplexképzővel vízminták krómspeciációs elemzésére*, Centenárium Vegyészkonferencia, 2007, Sopron, 213. o.
13. Nagy Dávid, **Béni Áron**, Posta József, *Króm(VI) extrakciós elválasztása, dúsítása aliquat-336 segítségével és meghatározása GFAAS módszerrel*, Centenárium Vegyészkonferencia, 2007, Sopron, MKE kiadvány 240. o.
14. **Béni Áron**, Posta József, *Króm(III) és króm(VI) elválasztása és detektálása ETV-FAAS módszerrel*, Centenárium Vegyészkonferencia, 2007, Sopron, MKE kiadvány 242. o.

6.4. Az értekezéshez nem kapcsolódó előadások, poszterek (Lectures and posters not detailed in the thesis)

1. Kovács Róbert, **Béni Áron**, Karosi Roland, Sógor Csilla, Posta József, *Krómtartalom meghatározása élelmiszerekben és táplálék-kiegészítőkből*, 48. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés, 2005, Hajdúszoboszló, MKE kiadvány, 131. o.
2. R. Kovács, **Á. Béni**, R. Karosi, Cs. Sógor, J. Posta, *Determination of chromium content in foodstuffs and nutrition supplements*, XII Hungarian-Italian Symposium on Spectrochemistry: Environmental Pollution and Human Health, 2005, Pécs, HISS kiadvány 83. p.
3. Sógor Csilla, **Béni Áron**, Kovács Róbert, Posta József, *Cr(III)→Cr(VI) átalakulásának vizsgálata gyakorlati minták hőkezelése során*, Nemzetközi vegyészkonferencia, 2005, Kolozsvár, EMT kiadvány 11-13. o.
4. Karosi Roland, **Béni Áron**, Posta József, Balogh József, *Szervetlen krómformák komplexképzésen alapuló extrakciós elválasztása és GFAAS meghatározása cianid színezékekkel*, 49. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés, 2006, Miskolc MKE kiadvány 145. o.
5. Boruzs Klára, Karosi Roland, **Béni Áron**, Posta József, Balogh József, *Króm(VI) extrakciós elválasztása, dúsítása dimetil-indokarbocianin (DIC) és dimetil-indodikarbocianin (DIDC) segítségével és a krómtartalom meghatározása GFAAS módszerrel*, Centenáriumi Vegyészkonferencia, 2007, Sopron, MKE kiadvány 241. o.
6. Janovics Róbert, **Béni Áron**, Posta József, *Folyadék-folyadék extrakciós módszerek kidolgozása arzénformák elválasztására és GFAAS elemzésére*, Centenáriumi Vegyészkonferencia, 2007, Sopron, MKE kiadvány 247. o.