



Mintaelőkészítési és mintabeviteli módszerek fejlesztése krómspeciációs elemzésekhez

doktori (PhD) értekezés

Béni Áron

Témavezető
Dr. Posta József
egyetemi tanár

Debreceni Egyetem
Debrecen, 2007

Ezen értekezést a Debreceni Egyetem TTK Kémia Tudományok Doktori Iskola Környezeti és műszeres analitikai kémiai programja keretében készítettem a Debreceni Egyetem TTK doktori (PhD) fokozatának elnyerése céljából.

Debrecen, 2007. szeptember 7.

jelölt

Tanúsítom, hogy Béni Áron doktorjelölt 2002-2007 között a fent megnevezett Doktori Iskola Környezeti és műszeres analitikai kémiai programjának keretében irányításommal végezte munkáját. Az értekezésben foglalt eredményekhez a jelölt önálló alkotó tevékenységével meghatározóan hozzájárult. Az értekezés elfogadását javaslom.

Debrecen, 2007. szeptember 7.

Témavezető

TARTALOMJEGYZÉK

1. BEVEZETÉS	1
2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS	3
2.1. Mintabeviteli technikák az atomspektroszkópiában	3
2.2. Krómspeciációs analitikai módszerek.....	15
3. CÉLKITŰZÉSEK	24
4. KÍSÉRLETI KÖRÜLMÉNYEK.....	25
4.1. Felhasznált vegyszerek.....	25
4.2. Alkalmazott berendezések és eszközök	26
5. EREDMÉNYEK	28
5.1. Atomizációs és gerjesztési folyamatok tanulmányozása 100%-os mintabevitelt biztosító FES/AAS égőrendszerrel	28
5.1.1. A porlasztó-égő kidolgozása	28
5.1.2. A égőrendszer optimálása	29
5.1.3. A porlasztó-égő rendszer alkalmazása krómspeciációra.....	39
5.2. Krómvegyületek termikus vizsgálata ETV-FAAS rendszerrel.....	41
5.2.1 Az ETV cella működésének optimálása	41
5.2.3. Krómsók termikus viselkedése	43
5.2.4. Krómformák termikus elválasztása komplexképzővel	46
5.3. Folyamatos extrakciós módszer a minta Cr(VI) tartalmának dúsítására.....	51
5.4. Folyamatos egy cseppes mikroextrakció (CFME).....	56
5.4.1. Cr(III) CFME dúsítás oxinnal	58
5.4.2. Cr(VI) CFME dúsítás tridecil-metil-ammónium-klorid komplexbépzővel	60
5.5. Folyadék-folyadék extrakción alapuló krómspeciációs módszerek...	62

5.5.1. Cr(VI) folyadék-folyadék extrakciós elválasztása	
diperoxo-króom képzésével	63
5.5.1.1. A módszer optimálása	64
5.5.1.2. A módszer kivitelezése	66
5.5.1.3. A módszer analitikai paraméterei.....	68
5.5.1.4. A módszer alkalmazása minták elemzésére	69
5.5.2. Cr(III) és Cr(VI) elválasztása tetrabutil-ammónium-bromid	
segítségével	71
5.5.2.1. A módszer optimálása	72
5.5.2.2. A módszer analitikai jellemzői.....	76
5.5.2.3. A módszer alkalmazása felszín alatti vizekre	77
5.5.3. Cr(VI) elválasztása hosszú szénláncú kvaterner ammónium	
sóval	79
5.5.3.1. A módszer optimálása	80
5.5.3.2. A módszer analitikai jellemzői.....	81
5.5.4. Cr(III) elválasztása 2-teonil-triflouro-acetonnal (TTA).....	82
5.5.4.1. A módszer optimálása	82
5.5.4.2. A módszer analitikai jellemzői.....	88
5.5.5. Cr(III) elválasztása oxinnal	89
5.5.5.1. A módszer optimálása	90
5.5.5.2. A módszer analitikai jellemzői.....	94
5.6. Eredmények összegzése	95
6. ÖSSZEFOGLALÁS.....	98
7. SUMMARY	100
8. IRODALOMJEGYZÉK.....	105

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, mivel 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 [1]. 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 azokat. 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 érzékenységgű meghatározása.

2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

2.1. Mintabeviteli technikák az atomspektroszkópiában

Az atomspektroszkópiai módszerek teljesítőképességének egyik alapvető tényezője a lángba, plazmába történő mintabevitel hatásfoka [2]. Emiatt az évek során folyamatosan fejlődtek a mintabeviteli technikák. Kezdetekben a minőségi elemzés során mintatartótű állt rendelkezésre a minta lángba juttatására, a mennyiségi elemzéshez azonban reprodukálhatóbb megoldás vált szükségessé. Elsőként 1868-ban Morton javasolta a pneumatikus porlasztás alkalmazását a folyadék minták bevitelére [3], az igazi áttörést 1879-ben Gouy által kidolgozott koncentrikus porlasztó [4] hozta, mellyel megvalósíthatóvá vált, hogy a porlasztással lángba vitt anyag emissziója arányos az oldat koncentrációjával. A koncentrikus porlasztóknál (Venturi-cső elrendezés) a folyadékminta egy nagysebességű gázárammal körülvett kapillárison halad keresztül. A Lundegardh [5] nevéhez fűződik a levegő/acetilén láng és pneumatikus porlasztás együttes alkalmazása és ezzel megteremtette a mennyiségi lángspektrometria alapjait és azóta is elsődleges módszerként alkalmazzák folyadék minták elemanalitikai vizsgálatoknál, mivel egyszerű, olcsó és széles körben használható technika. A porlasztók kilépő nyílásával szemben elhelyezett ütközőgömb segítségével növelhető azok hatásfoka (az atom- vagy gerjesztő forrásba jutott és a porlasztó kamrába táplált folyadék tömegének hányadosa) és csökkenthető a primer aeroszol cseppmérete is.

Léteztek korábban a lángfotometriás gyakorlatban úgynevezett teljes fogyasztású égők, porlasztó-égők, melyeknek a mintabeviteli hatásfoka elvileg 100% volt. A lángfotométerek teljesítménye ezzel a mintabevittel azonban nem nőtt számottevően. A porlasztó-égővel előállított nagy

cseppeket is tartalmazó heterodiszperz nedves aeroszol egy jelentős része ugyanis a rövid tartózkodási idő miatt átalakulás nélkül halad át a lángon. Ezért a nagy mintabeviteli hatások ellenére az analitikai jelet szolgáltató gerjesztett atomok az oldatnak csak egy kisebb hányadából keletkezhetnek [6].

Az ICP technika megjelenésével terjedtek el az üvegből készült Meinhard-rendszerű [7] koncentrikus porlasztók. A lángtechnikákhoz alkalmazott hagyományos pneumatikus porlasztókkal a probléma az volt, hogy a plazma számára túlságosan nagy anyagárammal működnek. Ahhoz, hogy a mintabeviteli rendszer ne oltsa el a plazmát, csökkenteni kell a bejuttatott minta (1-2 mL/perc) és a porlasztógáz áramát (1 L/perc). Ezt legegyszerűbben a koncentrikus porlasztó kapillárisa belső átmérőjének csökkentésével érhető el (200 μm). Ezzel azonban csökken a porlasztási hatások és 1%-os-nál nagyobb sókoncentrációjú oldat nem használható, mivel a kapilláris végén bekövetkező sókiválás következtében a porlasztó karakterisztikái megváltoznak, majd végül a porlasztó eldugul. A Meinhard-féle koncentrikus porlasztó egy továbbfejlesztett változata a nagyhatékonyságú porlasztó (high efficiency nebulizer, HEN), amely hatékonysága elérheti akár az 15-25%-ot is [8]. A lecsökkentett méretek következtében a mikroporlasztók mintaigénye 10-100 μL /perc, a porlasztógáz nyomása ugyanezen okok miatt jelentősen megnőtt. A kis mintaigénynek köszönhetően megvalósítható az elválasztási technikák (μ -HPLC, CE) közvetlen összekapcsolása a spektrometriás rendszerekkel [9], ezáltal megvalósíthatóak különféle on-line speciációs módszerek. Ugyanakkor ezen elrendezések hátrányaként említhető a könnyű eltömődés veszélye mellett, a viszonylag hosszú mosási időigény [10]. A porlasztó kapillárisa gyors eltömődésének elkerülése végett ún. nagyfuratú,

nagyhatékonyságú koncentrikus porlasztót is előállítottak [11], a geometriai paraméterek növelése azonban nagyobb cseppátmérőt eredményezett, emiatt ezt a rendszert használó analitikai módszerek érzékenysége csökkent.

Másik elterjedt pneumatikus porlasztási technika a keresztáramlásos porlasztó, amely két derékszögben elhelyezett üvegapillárisból áll, ahol az egyik a minta a másik a porlasztó gáz szállítására szolgál. A kezdeti keresztáramlásos porlasztóknál a két kapilláris egymáshoz viszonyított helyzetének reprodukálása nehézkes volt [12-14], ezért ezeket üveg ütközőgömbbel kötötték össze [15], amivel egyúttal sikerült jelentősen csökkenteni az aeroszolban a 10 μm -nél nagyobb cseppek arányát is. Meddings, Anderson és Kaiser [16] kifejlesztették a nagynyomású ún. MAK-porlasztórendszert, amely szabályozható nagynyomású gázt használ az aeroszol előállítására. Ezzel a módszerrel akár jobb precizitás érhető el, mint a Meinhard és más szögporlasztókkal.

A koncentrikus és a keresztáramlásos porlasztók ún. Venturi-hatásnak köszönhetően a porlasztók önfelszívó és kényszeradagolású üzemmódokban működhetnek, a hátrányos tulajdonságuk azonban, hogy a kis belső átmérőjű kapilláris (kb. 0,2 mm) könnyen eltömődhet és nagyobb sókoncentrációjú oldatok, illetve szuszpenziók vizsgálatára nem alkalmas. Erre a problémára nyújt megoldást a Babington által kifejlesztett porlasztótípus [17]. A 0,5-1,5 mm belső átmérőjű kapillárison keresztül jut a mintaoldat az üveggömb felszínére, ahol az egyenletesen adagolt folyadék vékony film formájában halad lefelé az üveggömbön és annak az oldalán lévő furaton (0,1-0,2 mm) kiáramló argongáz jó hatásfokkal porlasztja ezt a folyadékfilmet. A minta továbbításában itt tehát nem játszik szerepet a Venturi-hatás, a folyadék áramoltatásához külön eszköz szükséges (pl.: perisztaltikus pumpa). A Babington porlasztó nagy előnye, hogy a

koncentrikus porlasztókkal ellentétben nem tömődik el, mely szempont különösen nagy só vagy egyéb szilárd részecske tartalmú minták esetében (pl.: extraktumok) kerül előtérbe. Ezt a porlasztórendszert elsőnek FAAS technikánál [18,19] alkalmazták, ahol a porlasztó argonárama 9-12 L/perc volt, ez azonban túl nagy áramlási sebesség az ICP-nek, ezért Suddendorf és Boyer [20] módosított Banbington porlasztót fejlesztettek ki, melynek elég már 1 L/perc argonáram. Ez a porlasztó annyiban más, mint az eredeti, hogy a minta egy „V” keresztmetszetű bemélyedésben folyik lefelé, melynek során a kereszt irányból (a bemélyedés alján található furaton keresztül) érkező gáz porlasztja a mintát. A rozsdamentes acél helyett Pyrex-üvegből [21] is készülhetett a V-bemélyedés, amely egyszerűbben elkészíthető és korrózióállóbb rendszert eredményezett.

Apel és munkatársai [22, 23] fejlesztették ki az üvegszűrős porlasztórendszert, ami szintén pneumatikus porlasztókhoz sorolható. A perisztaltikus pumpával egyenletesen adagolt folyadék (0,1-2 mL/perc) egy zsugorított üvegszűrőre (fritt) folyik, amelyen keresztül nagysebességgel (1-3 L/perc) argon gáz áramlik. Ez a gázáram az üvegszűrő felületén folyamatosan megújuló folyadékfilmet porlasztja. E porlasztó széles körű elterjedését valószínűleg az hiúsította meg, hogy e porlasztó egyrészt gyakran eltömődnek, másrészt jelentős memória effektussal rendelkeznek, ami csak rendkívül hosszú öblítési idővel (5-10 perc) csökkenthető.

Kezdetben a mintát közvetlenül a lángba porlasztották (direkt porlasztás), később előkevert lángokkal együtt általánossá váltak a ködkamrás porlasztórendszerek (indirekt porlasztás). Ennek oka az, hogy a hagyományos pneumatikus porlasztókkal létrehozható elsődleges aeroszolok, az elemanalitikai mintabevitel szempontjából nem tekinthető ideálisnak [2], mivel a kialakult elsődleges aeroszol átlagos cseppmérete

túlságosan nagy, turbulens áramlású és polidiszperz eloszlású. A kialakuló aeroszol részecskék átlagos átmérője függ az oldat tulajdonságaitól is, mégpedig az oldat sűrűségétől, a felületi feszültségétől és a viszkozitásától, valamint az oldat- és a porlasztógáz áramlási sebességének arányától, továbbá a porlasztó geometriájától. Tapasztalat is ezt igazolja, hogy mérési eredmények pontossága, valamint a reprodukálhatósága szempontjából nagyon fontos, hogy a kalibráló oldatok és a minták fenti tulajdonságai minél jobban megegyezzenek. Ha ez nem így van, előfordulhat, hogy ugyanolyan koncentrációjú a mintaoldathoz és a kalibráló oldathoz különböző analitikai jel fog tartozni. Ez a probléma vizes oldatok esetében akkor is előfordulhat, ha a mintaoldatok és a kalibráló oldatok pH-ja jelentősen eltér egymástól. A felületi feszültséget befolyásolja a felületaktív anyagok vagy nagy mennyiségű só jelenléte. A porlasztásra gyakorolt hatásokat figyelembe véve az átlagos cseppátmérő empirikus közelítését, elsőként Nukiyama és Tanasawa írták le [24], amely közelítést mások is igazoltak [25-29]. Általában a pneumatikus porlasztáskor, elsődleges aeroszolban a cseppek igen széles méret-tartományban ($\emptyset$ néhány nm-től, 200 μm -ig) keletkeznek [30], amelyeknek csupán csak egy része vesz részt az analitikai jel képzésében, mivel a spektrometriás célokra alkalmas legnagyobb cseppátmérő az acetilén-levegő láng esetén 3-5 μm [2], míg argonplazma forrás esetében, 10 μm alatt van [31]. Az ezektől nagyobb cseppek átalakulás nélkül haladhatnak át a lángon vagy plazmán, ráadásul csökkentik azok hőmérsékletét is. Ezért el kell távolítani az aeroszorból a nagy átmérőjű cseppeket. Ezt a feladatot elsősorban ködkamrák végzik, ahol csökken az aeroszol átlagos cseppátmérője, mennyisége, valamint turbulens jellege is [32]. Az aeroszol mennyiségcsökkenésének, oka a nagy cseppek

leválása. Így nagyban növelhető a mintabeviteli rendszer hatékonysága, ha minél kisebb átlagos cseppmérőjű elsődleges aeroszolt állítunk elő.

A porlasztók fejlődésével újból előkerültek direkt mintabeviteli eljárások, ahol a keletkezett elsődleges aeroszolt közvetlenül az atomizáló térbe juttatják, így elérve 100%-os mintabeviteli hatásfokot. E módszerek legnagyobb előnye az aeroszol transzport folyamatokhoz kapcsolódó hátrányos jelenségek (pl.: aeroszol cseppek leválása, memória effektus) kiiktatása. Ugyanakkor hátránya, hogy az ún. nagyhatékonyságú közvetlen porlasztásos technika (DIHEN) esetében is, a keletkező aeroszol bizonyos 20 μm -nél nagyobb átmérőjű cseppeket is tartalmazhat [30], a porlasztók gyakori eltömődésének megoldására az ún. nagyfuratú DIHEN porlasztók (large bore-DIHEN) vezettek be, bár ezeknek a precizitása elmarad a hagyományos pneumatikus mintabeviteli rendszerekétől [33].

Az ultrahangos porlasztás (USN) a hatvanas évektől kezdték alkalmazni analitikai kémiai célra [2, 6, 34-37]. Az ultrahangos generátorok 200 kHz és 10 MHz tartományban rezegnek. Az ultrahangos rezgések hatására a folyadék-gáz határfelületen felületi hullámok alakulnak ki, amelyekből kialakul az aeroszol. A keletkező átlagos cseppátmérő függ a porlasztandó folyadék felületi feszültségétől, sűrűségétől, illetve az alkalmazott ultrahangos forrás frekvenciájától is. Az ultrahangos porlasztóknak két csoportjuk van. Egyik esetben a folyadékot egyenletesen adagolva közvetlenül a kémiailag ellenálló hullámkeltőre vezetik [38-41]. A másik eljárásnál a vizsgálandó folyadékot tartalmazó cella és a hullámkeltő között az ultrahanghullámokat jól vezető folyadékot helyeznek el [36, 42-44]. Az ultrahangos porlasztók előnyös tulajdonságai, hogy a pneumatikus porlasztóknál egységesebb az aeroszol cseppméret-eloszlása, valamint az átlagos cseppek mérete szabályozható az alkalmazott frekvenciával [44].

Nem utolsósorban az aeroszol előállításának folyamat független az aeroszol vivőgáz sebességétől, ezáltal könnyebben szabályozható az aeroszol tartózkodási ideje a lángban vagy plazmában. Az aeroszol-koncentráció azonban 2-10 szerese a pneumatikus porlasztókének, ezért ICP-vel való alkalmazás esetén deszolvatáló egység alkalmazása szükséges az oldószer eltávolításának céljából [45]. Ezen előnyös tulajdonságok mellett a porlasztási technika hátránya a pneumatikus módszerhez viszonyítva, hogy nagy a memória effektusa, illetve az ajánlott maximális sókoncentráció 0,4-0,5 % [45], és a rendszer nagy költsége. Megjelent a technika miniaturizált változata az ún. mikro ultrahangos porlasztás (μ -USN), amely mindössze 5-10 μ L/perc mintaigényű és nagyon kis átmérőjű cseppekből álló aeroszol állítható elő. Az így elérhető aeroszol mintabeviteli hatásfoka, megközelítőleg 100%. Az alkalmazott kis térfogatáram esetén ez a mennyiség, deszolvatáció nélkül, még plazma forrásba is közvetlenül bejuttatható [46].

Aeroszol képezhető a folyadék kinetikus energiájának felhasználásával is. Elsőnek 1988-ban Berndt [47] fejlesztette ki az ezen az elven működő hidraulikus nagynyomású porlasztót (HHPN). A rendszer fő eleme a 10-30 μ m lyukátmérőjű korrózióálló (platina, gyémánt) fúvóka, amelyen keresztül préselődik a nagynyomású folyadék (50-300 bar), mely nagynyomást egy HPLC pumpa biztosítja. A fúvókán kilépő vékony nagy sebességű folyadékszál atmoszférikus nyomáson egy bizonyos távolság megtétele után egy ütközőgömbnek csapódik és kis szemcseméretű aeroszollá alakul. Általában a keletkező aeroszol cseppeknek csupán néhány százaléka nagyobb, mint 16 μ m [48], amelynek következtében a porlasztás hatásfoka vizes oldatokra 50% körüli [47, 49-51]. A rendszer aeroszol kihozatala nagyban függ a porlasztó geometriájától, elrendezésétől, az

alkalmazott nyomástól és az oldat jellemzőitől is [47, 52]. Az ultrahangos porlasztáshoz hasonlóan, a keletkező nagy aeroszol mennyiség miatt deszolvatáló egységet kell alkalmazni a plazma ionforrás esetén [53]. A technika előnye, hogy az ultrahangos porlasztáshoz hasonlóan nem használ porlasztógázt az aeroszol képzéséhez. Az USN-el szemben további előny még, hogy megvalósítható a nagy sókoncentrációjú és/vagy nagy viszkozitású oldatok porlasztása is. Továbbá a HHPN porlasztáshoz a nagy nyomást a HPLC pumpa biztosítja, ezért a HPLC elválasztással kapcsolt on-line speciációs elemanalitikai rendszerekben, mint interfész kiválóan alkalmazható a nagyhatékonyságú mintabeviteli rendszer nagy teljesítőképességű módszerek megvalósítására. A HHPN mintabeviteli módszer azonban nem terjedt el széles körben az atomspektrometriás gyakorlatban.

A hagyományos optikai emissziós szikraspektrometriai módszert alapul véve Human és mtsi [54] alakítottak ki a következő mintabeviteli rendszert. A zárt cellában szikrakisüléssel rendkívül kis átmérőjű cseppekből álló aeroszolt állítottak elő, amelyet argon gázzal ICP sugárforrásába juttattak, ezzel a minta elpárologtatásának és az analitikai információt adó gerjesztési folyamatok egymástól elkülönültek, ezáltal a hagyományos optikai emissziós szikraspektrometriához képest csökkent a mátrixhatás [55], továbbá az önabszorpció jelensége is megszűnt, amely az analitikai görbék lineáris tartományának megnövekedését eredményezte. Mintabeviteli célra általában 250-1000 Hz-es szikrakisülést alkalmaznak, amelyet 400-600 V feszültségű, 10-20 A áramerősségű árammal valószínűleg meg. A szikrakisüléssel a minta felületén a minta elpárologása mellett a felületről nagyobb részecskék is leválnak, amelyek zavarhatják az elemzés, ezért a nagyobb részecskék eltávolítása céljából ciklonszerű

részecskeleválasztókat vagy az oldatporlasztásnál használatos ködkamrákat alkalmaznak az ablációs cella és az atom/ionforrás között.

Az abláció megvalósítható, ha nagy energiájú impulzusüzemű lézer fényt a minta felületére fókuszálnak, mely hatására a minta a fókuszpontban pillanatszerűen elpárolog és a keletkezett terméket inert gázzal aeroszolként egy spektrométer atom/ionforrásába vezetik, ezt lézerablációs (LA) mintabeviteli módszernek nevezik. A lézerablációt, mint mintabeviteli rendszert analitikai célra elsőnek Kántor és mtsi [56, 57] alkalmazták, amikor láng atomforrásba juttatták az ablációs terméket, később Thompson és mtsi LA-ICP-AES [58], végül Gray LA-ICP-MS [59] rendszereket alakítottak ki. A felületre irányított lézersugárzás hatására a kipárolgó részecskék mellett plazma is keletkezik, amely az elemekre jellemző sugárzást is emittál, ezt a sugárzást használja fel a felület elemösszetételének meghatározására a lézer indukált plazma spektrometria (LIPS). Mindkét lézer technika elsősorban a minta felületének a vizsgálatára alkalmas és a kapott eredményekre jellemző az 5-30% relatív szórás is.

A vizsgálandó minta nem csak egy pontban párologtatható el, mint az ablációs technikáknál, hanem a teljes minta mennyisége elpárologtatható száraz aeroszollá egy elektromosan fűtött kemencében (2000-3000 °C). Ezt az eljárást elektrotermikus elpárologtatásnak (ETV) nevezik. Az aeroszol induktív csatolású plazmába való bevezetésére direkt és indirekt eljárások léteznek. A direkt eljárásoknál az elpárologtatott anyag gőzei közvetlenül jutnak a plazmába, vagy fűtött csövet használnak a szállítás folyamán, megakadályozva a gőzök kondenzációját. Az indirekt eljárásoknál viszont szobahőmérsékleten és atmoszférikus nyomáson is jól szállítható aeroszol előállítása a cél, amely mint (on-line) kapcsolt technika [60], amely nagy fokú flexibilitást biztosít a direkt eljárásokhoz képest. Ha az aeroszol

képzést és annak atomizációját ugyanaz a kemence (grafit) végzi és a köré épített detektáló rendszer meghatározza a mintában az adott elem koncentrációját, akkor már nem mintabeviteli rendszer, hanem egy önálló módszer, melynek neve grafitkemencés atomabszorpció (GFAAS) technika. Manapság az atomspektroszkópiában, spektrometriában a pneumatikus porlasztás után az elektrotermikus elpárologtató (ETV) a leggyakrabban alkalmazott mintabeviteli eljárás. Ennek oka a pneumatikus mintabevitel olcsósága ellenére az ETV jobb mintabeviteli hatásfoka, csekély mintaigénye (10-100 μL), szerves oldószerek, viszkozus, erősen savas és szilárd minták vizsgálhatóak, nem kell számolni az oldószer atom/ion forrásra gyakorolt hatásával, szelektív elpárologtatás révén a nem spektrális zavaróhatások csökkenthetőek [61, 62], valamint a minta termikus frakcionálása által megvalósíthatók speciációs analitikai módszerek is. A karbidképző elemek elpárologtatása azonban gondot jelenthet (GFAAS-nél is), ezért előnyös különböző gáz halmazállapotú halogénező szerek (CHF_3 , CHClF_2 , Cl_2) alkalmazása [63-66].

Gázok atom/ionforrásba való bejuttatása a szilárd és az oldat mintákhoz képes egyszerűen kivitelezhető. Ez a speciális technika akkor alkalmazható, amikor az oldat alkotóit kémiai reakcióval szobahőmérsékleten stabil gázhalmazállapotú hidridekké, karbonilekké, halogenidekké vagy fémorganikus vegyületekké alakíthatók [67, 68]. Általában a kémiai reakció során képződő terméket egy gáz-folyadék szeparátoron keresztül 100%-os hatásfokkal juttathatjuk be az atom/ionforrásba. A technika előnye, hogy a mátrixtól való elválasztás révén csökkennek a zavaró hatások és ezáltal javul a jel/zaj arány és a kimutatási határ, nem utolsósorban felhasználható speciációs analitikai vizsgálatokra is. Hátránya, hogy csak bizonyos elemekre alkalmazhatók [69,

70]. Az atomspektroszkópiában széleskörűen a hidridképzést (As, Bi, Ge, Pb, Sb, Se, Sn és Te) és az elemi higanygőz-képzést alkalmazzák. A hidridek bomlásához nem szükséges nagyhőmérsékletű láng/plazma, acetilén-levegő lánggal fűtött kvarccső (QFAAS) is elegendő. A higany esetében egyszerű és érzékeny módszer a hideggőz-technika (CV-AAS), azaz a higanygőzök szobahőmérsékletű atomabszorpciója.

Az eltelt közel száz évben több fajta mintabeviteli módszer látott napvilágot, melyeknek mintabeviteli hatásfokát, alkalmazható mintahalmazállapotát és elsődlegesen alkalmazott technika található 1. táblázatban.

1. táblázat Az atomspektroszkópiában alkalmazott különböző mintabeviteli rendszerek összehasonlítása

Módszer	Hatékonyság	Minta típusa	Elsődleges alkalmazás
Meinhard porlasztók	1 – 2 %	Oldat	ICP-AES, ICP-MS
HEN	10 – 60 %	Oldat	ICP-AES, ICP-MS
DIHEN	100 %	Oldat	ICP-AES
Kersztáramlásos (cross flow) porlasztók	3 – 5 %	Oldat	ICP-AES
Üvegszűrős porlasztó	3 – 12 %	Oldat	ICP-AES
Babington típusú porlasztók	3 – 8 %	Oldat	ICP-AES, ICP-MS
Pneumatikus porlasztó lángtechnikához (PN)	5 – 10 %	Oldat	FES, FAAS, AFS
Teljes fogyasztású égők	100 %	Oldat	FES
Hidraulikus nagynyomású porlasztók (HHPN)	40 – 50 %	Oldat	FES, FAAS, AFS, ICP-AES, ICP-MS
Elpárologtatás ívvel és szikrával	40 – 60 %	Oldat, Szilárd	ICP-AES, ICP-MS
Elektrotermikus elpárologtatás (ETV)	40 – 90 %	Oldat, Szilárd	FAAS, ICP-AES, ICP-MS
Lézerabláció (LA)	10 – 40 %	Szilárd	ICP-AES, ICP-MS
Ultrahangos porlasztók (US)	20 – 30 %	Oldat	ICP-AES, ICP-MS
Gázok, gőzök bevezetése	100 %	Gáz	QFAAS, CV-AAS, AFS

2.2. Krómspeciációs analitikai módszerek

Az egyes krómformák atomspektroszkópiás meghatározására az 1970-es évektől kezdve a napjainkig számos módszert dolgoztak ki. A krómspeciációs módszerek között vannak, melyek egy méréssel csak egyik, illetve mindkét krómforma meghatározására alkalmasak. Általánosságban elmondható, hogy a kidolgozott módszerek többsége csak a Cr(VI) elválasztására (esetleg dúsítására is) alkalmas. Ezek a módszerek három fő csoportba oszthatóak: *off-line*, *on-line* és *direkt* krómspeciációs módszerek.

Off-line módszerekre jellemző, hogy a Cr(III) és Cr(VI) elválasztása a minta-előkészítés során következik be. Az elválasztás és dúsítás történhet folyadék-folyadék extrakció [71-73], folyadék-szilárd extrakció [74], együttlecsapásos [75], ioncserés [76, 77] és elektrokémiai [78] módon. Az egymástól elválasztott krómformák koncentrációja meghatározható valamilyen detektáló rendszerrel. Ezeket az elválasztási módszereket kezdetben elsősorban UV-látható spektrofotometriás detektálással alkalmazták. Az atomspektroszkópiai detektálási technikákra való használatával az eredeti módszereknek jelentősen javíthatók az analitikai teljesítőképessége. A GFAAS detektálási technika alkalmazásával akár az ultranyomnyi mennyiségű krómformák szelektív meghatározása egyszerűen megoldható. A GFAAS módszer további előnye, hogy elhanyagolható (megfelelő fűtési program) az eltérő oldószerek alkalmazásából eredő zavaró hatás, ezáltal ideális *off-line* módszerek kidolgozására.

A folyadék-folyadék extrakció egyszerű, olcsó és hatékony technika különböző fémformák dúsítására és elválasztására. A folyadék-folyadék extrakciós módszerek többsége a Cr(VI) komplexbe vitelén alapulnak. Ennek az az egyszerű oka, hogy a Cr(III) forma akvakomplexei igen

stabilak, míg a Cr(VI) könnyen és gyorsan képez extrahálható komplexeket. Azonban figyelembe kell venni azt a tényt, hogy a Cr(VI) savas közegben erős oxidáló képességgel rendelkezik és ennek következtében képes oxidálni akár a komplexleképzőt is.

A krómformák elsősorban kelát és ionpár komplex formában extrahálható a vizes fázisból szerves fázisba. A Cr(VI) elsősorban ionpár komplex kialakítása terjedt el, mivel a Cr(VI) pH-tól és annak koncentrációtól függően a vízben HCrO_4^- , HCr_2O_7^- , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ anionos formákban lehet jelen és enyhe savas közegben egyszeres negatív töltésű anion a nagy kationokkal lipofil ionpár komplexet képez, amely kvantitatív módon extrahálható szerves oldószerekbe. Erre a célra alkalmas a kvaterner ammónium sók, tetrafenilfoszfónium, trifenilszulfónium, trifenilmetilazónium, trifenilszelenónium, trifeniltetrazólium, propiltrifenilfoszfónium és metilbolya vegyületek [79]. A kvaterner ammónium sók közül a fázistranszfer katalízisnél is alkalmazható trioktil-metil-ammónium-klorid azaz aliquat 336 kereskedelmi nevű vegyület a legismertebb. A jól ismert komplexképzők mellett bonyolult szerves vegyületek, mint például a 2-[2-(4-metoxi-fenilamino)-vinil]-1,3,3-trimetil-3H-indolium klorid (MPVTI) [80] is alkalmas a Cr(VI) való komplex képzésére.

Semleges extrahálószerrek közül (Lewis bázisok) savas közegben (1 mol/L HCl) a tributil-foszfát (TBP) [81], trioctilfoszfin-oxid (TOPO, Cyanex 921) [82], trifenilfoszfin használata terjedt el [83]. Manapság igen elterjedt módszer a Cr(VI) meghatározásnál az Amberlite LA-2 (szekunder amin) használata és GFAAS detektálása [84].

A Cr(VI) extrakciója megvalósítható kelátképző vegyületekkel is, mint például: dietilditiokarbamát, difenilkarbazid, difenilkarbazon, ditizon

[79] és ammónium-pirrolidinditiokarbamát (APDC) [73, 85], melyeknél IBMK szerves oldószer használata terjed el. Az újabb kutatások szerint a komplexképzés során a Cr(VI) redukálódik és a kialakult komplexben a króm valójában Cr(III) formában van jelen [86].

Komplexképzők alkalmazása nélkül is szerves fázisba juttatható a minta Cr(VI) tartalma. Egyik lehetőség az, hogy erősen sósvas közegben kialakuló HCrO_3Cl vegyület jól oldódik IBMK és etil-acetátban. Ez a fajta folyadék-folyadék extrakció csak 277 K hőmérsékleten hatékony [87], mivel ennél magasabb hőfokon annyira felgyorsul a Cr(VI) redukciója, hogy még a szerves fázisba juttatás előtt Cr(III)-á alakul. Ez az extrakció elvégezhető HBr-al is [79]. Másik lehetőség az, hogy a Cr(VI) oxidáló szerek hatására (hidrogén-peroxid) diperoxo króm (CrO_5) keletkezik [88], ami igen jól oldódik oxigén tartalmú szerves oldószerekben (éter, etil-acetát, IBMK). Ezt a folyamatot elsőnek Barreswil [89] írta le 1847-ben. Ez a reakció érzékeny teszt volt az éterben található peroxid kimutatására, ezért is kapta az „éter teszt” elnevezést, melyet rutin vizsgálatként a mai napig is használnak [90]. 1951-től használták ezt a folyamatot spektrofotometriás krómtartalom (Cr(III) oxidálva Cr(VI)-á) meghatározására [91, 92]. Nem szabad azonban figyelmen kívül hagyni, hogy a vizes fázisban bizonyos körülményeknél (pH, hőmérséklet, reaktánsok aránya, stb.) az extrakció szempontjából káros folyamatok játszódhatnak le [93]. A diperoxo-króm extrakciójára a leghatékonyabb oldószer az etil-acetát bizonyult [91, 92, 94].

A következő táblázatban a Cr(VI) meghatározására kidolgozott a folyadék-folyadék extrakciót és atomspektroszkópiás detektálását használó módszerek találhatók.

2. táblázat Cr(VI) komplexbevitelén alapuló folyadék-folyadék extrakciós elválasztása és annak atomspektroszkópiai meghatározása

	Komplexbépző	Oldószer	Közeg	LoD [µg/L]	Ref.
GFAAS	dietilditio- karbamát (DDTC) és Hg(II)	kloroform és víz	pH 4,0-4,5	1,0	[71]
GFAAS	MPVTI	toluol	0,03 mol/L H ₂ SO ₄	0,15	[80]
GFAAS	amberlite LA-2	IBMK	pH 6,4	0,30 0,45	[95] [96]
GFAAS	difenilkarbazid	izoamil alkohol	0,05 mol/L H ₂ SO ₄	0,024	[86]
FAAS	tioszemikarbazid	IBMK	pH 2-12	30,0	[97]
NAA	tribenzil-amin	kloroform	1,5 mol/L HCl	<1,0	[98]
FAAS	HCl	IBMK	T=277 K, 3 mol/L HCl	6	[87, 99]
GFAAS	APDC	IBMK	pH 1,8-3,0	2,0	[85]

Ezekkel a módszerekkel a nehezen extrahálható Cr(III) a kvantitatív oxidációja után Cr(VI) formában indirekt módon meghatározható. Az oxidációt elsősorban HClO₄-al és KMnO₄-al végzik.

Jóval kevesebb folyadék-folyadék extrakción alapuló analitikai, azon belül atomspektroszkópiai módszer létezik közvetlen Cr(III) meghatározásra. A Cr(III)-at elsősorban kelát képzőkkel lehet komplexbe vinni, analitikai célra, β-diketonok és származékaik, 8-hidroxi-kinolin (oxin) és származékaival, valamint egyes koronaéterek alkalmazása terjedt

el. Jellemző a komplexképzésre, hogy a sebessége növelhető a hőmérséklet emelésével [79].

A β -diketonok és származékaik már szobahőmérsékleten a Cr(III)-mal komplex vegyületeket képeznek, mely komplexekre jellemző, hogy viszonylag alacsony olvadás és forrásponttal rendelkeznek. Mint például a Cr(III)-acetylacetonát, melynek olvadáspontja 216 °C és forráspontja 340 °C, az acetylaceton fluoro származékai a trifluoro-acetylaceton (TFA) és hexafluoro-acetylaceton (HFA) vegyületek még illékonyabb komplexet képeznek. A vegyületek e tulajdonságának köszönhetően a gázkromatográfiában fémek meghatározására használták [100]. Érdemes még megemlíteni a 2-teonil-trifluoro-acetont (TTA), mely szobahőmérsékleten pH 5 és 6 között 80% fölötti hatásfokkal benzolba extrahálható komplexet képez a króm(III)-mal [79].

Az oxint és a származékait, azaz a 2-metiloxint és 8-amino-kinolint használták króm(III) extrakciójára. A szobahőmérsékleten csak pH 6 és 8 közötti tartományban képződik komplex vegyület, mely vegyület kloroformba extrahálható [79].

A koronaéterek közül atomspektrokópiában használatos a calix[6]crown hidroxám sav, mellyel a króm(III) 4,5 pH-n szelektíven extrahálható kloroformba, ezt az extrakciót használó ICP-AES módszer kimutatási határa Cr(III)-ra 3 $\mu\text{g/L}$ -nek adódott [101].

Az Cr(III) extrakciója kétlépéses komplexképzésen is alapulhat. Az első lépés a Cr(III) anion komplex előállítása, mely történhet aminopolikarboxilát (EDTA, DCTA) [102, 103] és 4-(2-piridilazo)-rezorcinol [104] vegyületekkel. Meg kell jegyezni, hogy a komplex képzés csak a mintaoldat forralása során következik be. Ezután a képződött komplex kvaterner ammónium sók (pl. aliquat 336) segítségével már

szerves oldószerbe extrahálható [102-104] (hasonlóan, mint a Cr(VI) ionpár képzés esetében). Az első lépés helyett erősen lúgos közeg (pH>12) is használható, mivel 12-es pH fölött az oldatban anionos Cr(III) oligomerek válnak már dominánssá. E vegyületek a következő szerkezeti képlettel írható le: $\text{Cr}(\text{OH})_n^{(n-3)-}$, ahol n=4, 5 és 6, mely érték a pH növekedésével nő. Ezen körülmények között keletkezett anionos Cr(III) vegyületek szintén hosszú szénláncú kvaterner ammónium sókkal szerves fázisba extrahálható [105]. Ezek a módszerek nem terjedtek el az atomspektroszkópiái krómspeciációs vizsgálatokban.

Az on-line módszerek közös jellemzője, hogy egy elválasztó rendszer közvetlenül össze van kapcsolva az elemszelektív detektáló rendszerrel. A szeparáló egységbe juttatott minta a komponensek elválasztása után bejut a detektorba, így néhány másodperccel a szeparálás után megtörténik az elválasztott komponensek atomspektrometriás meghatározása is. Az 1980-as évek végére jelentek meg a kapcsolt technikák. Ezek krómformák elválasztását flow-injection (FI) [106-110], nagy teljesítőképességű folyadékkromatográfiával (HPLC) [111, 112], ionkromatográfiával (IC) [113], gázkromatográfiával (GC), kapillárelektroforézissel (CE) [114, 115] vagy kétirányú „electrostacking” módszerrel (BDES) [116, 117] oldható meg. A kapcsolt technikáknak az egyik lényeges alkotóeleme az elválasztó rendszer és az elemszelektív detektor között lévő interfész, amely akár képes az eléggé eltérő anyagáram esetén is biztosítani mindkét rendszer megfelelő működését. Detektáló rendszerként általában láng-atomabszorpció (FAAS), induktív csatolású plazma atom emissziós spektrometria (ICP-AES) és induktív csatolású plazma tömegspektrometria (ICP-MS) alkalmazása terjedt el. Az on-line módszerek döntő többsége a Cr(VI) elválasztásán és esetleg dúsításán

alapul. Több szerző előbb a Cr(VI)-ot, majd az összes krómot (a Cr(III) kvantitatív oxidációját követően) ugyancsak Cr(VI) alakban dúsította, és ezek különbségéből indirekt módon határozta meg a minta Cr(III)-tartalmát.

A tanszékünkön korábban kifejlesztett on-line módszer jól demonstrálja e technika felépítését.

Posta és mtsi által kidolgozott fordított fázisú C18-as oszlopon történő nagynyomású folyadékkromatográfiás Cr(III)/Cr(VI) elválasztás tetrabutil-ammónium (TBA) sóval azon alapszik, hogy a mintához adott komplexképző a Cr(VI)-tal ionpár-komplexet képez. A fordított fázisú RP-C18-as oszlopon a minta Cr(III)-tartalma akadálytalanul áthalad, a Cr(VI)-ionpár-komplex a RP-C18-cal való kölcsönhatás miatt határozott késéssel jut keresztül az oszlopon. Ezért a Cr(III) és Cr(VI) egymástól eltérő időszakban jut be a detektorba, következésképpen a két vegyértékformára időben jól elkülönülő két csúcsot kapunk, melynek görbe alatti területe és csúcsmagassága arányos a Cr(III) és Cr(VI) koncentrációjával [118]. A Cr(III)/Cr(VI) elválasztására használt rendszer kisebb módosítással Cr(VI) dúsítására is alkalmas. A Cr(VI) dúsítását az általuk kidolgozott elválasztó rendszer módosításával alakították ki. Az RP-C18-as oszlopra 2-5 mL mintát juttattak, majd a kvantitatívan megkötött Cr(VI)-ot 1 mL 60%-os metanollal eluálták a spektrométerbe [119]. Gáspár és munkatársai egy olyan krómspeciációs módszert is kidolgoztak, amelynél ha a Cr(III) és Cr(VI) KH-ftalát-tartalmú vizes oldatát fordított fázisú C18-as oszlopon vezetik keresztül, a Cr(VI) halad át akadálytalanul az oszlopon, a Cr(III) viszont kvantitatívan megkötődik. Ezt követően metanollal a Cr(III) a ftaláttal együtt teljes mennyiségében leoldható az oszlopról. Ezt a módszert is kisebb módosításokkal sikeresen alkalmazták Cr(III)/Cr(VI) elválasztására és Cr(III) dúsítására [110].

A Cr(III) és Cr(VI) elválasztás egy lehetséges módja még, ha a szeparáló egységként egy kapillárelektroforézisen (CE) alapuló készüléket választunk és ezt kapcsolunk össze egy ICP-MS készülékkel. Tanszékünkön történt ilyen jellegű on-line berendezés megépítése is, amely készülékkel igen jó hatásfokú mintabevitelt (15-20%) értek el [120]. Mivel a Cr(III) forma pozitív töltésű formában (Cr^{3+} , $\text{Cr}(\text{OH})^{3+}$, $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$) fordul elő, a Cr(VI) viszont CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ szerkezetű, ahhoz hogy rövid időn belül elektroferogramot kapjunk laminális áramlást kellett előidézni. A módszer kimutatási határa Cr(III)-ra 50 ng/mL, Cr(VI)-ra 24 ng/mL 50 nL minta felhasználásánál. A módszer hátránya itt is a műszerigény. Figyelembe véve, hogy szükséges egy ICP-MS készülék, egy CE készülék és egy UV detektor is, ami on-line kapcsolatban kell legyen a CE készülék kapillárisával ahhoz, hogy az ICP-MS készülékkel nem azonosítható molekulafrakciók is detektálhatóak legyenek.

Direkt krómspeciációs módszerekkel a krómformák és vegyületeik eltérő fizikai/kémiai tulajdonságait felhasználva a minta előzetes szeparációja nélkül megvalósítható az egyes krómformák egy méréssel történő meghatározása. Ezek a módszerek 90-es években jelenek meg atomspektrokópiában. A gázkromatográfiában korábban is ismeretes volt, hogy a minta Cr(III) tartalma megfelelő körülmények között illékonyá tehető különböző β -diketon komplexképzők segítségével. A direkt krómspeciációt GFAAS technikával teoniltrifluoracetont [121] és trifluoroacetilacetont [122, 123] komplexképzőkkel valósították meg. E módszerek lényege, hogy a Cr(III)-komplex GFAAS hamvasztási szakaszában távozik a grafitküvetéből, így az atomizációs szakaszban csak a minta Cr(VI) tartalma szolgáltatja a jelet. A direkt krómspeciációt ETV-ICP-AES rendszer alkalmazásával acetilacetont [124] és oxin [125]

komplexxképzők és teflon (PTFE) szuszpenzió felhasználásával is sikerült megvalósítani. A teflon szuszpenzió alkalmazása azonban nehézkes és körülményes. Az elektromosan fűtött kemencék mellett a krómformák termikus frakcionálása megoldható termospray (TSP) [126] mintabeviteli rendszer és ICP-MS alkalmazásával, vagy lézermikropórák tömegspektrométerrel (LM-MS) [127] is.

A manapság elterjedt különféle mikrotechnikák hatására, megjelent a folyadék-folyadék extrakció a Jeannot és Cantwell által kidolgozott változata az egy-cseppes mikroextrakció (Single Drop Microextraction, SDME) [128]. A módszer lényege, hogy az extrahálendő vegyületet tartalmazó oldatában egy mikrofecskendő segítségével egyetlen egy függő szerves oldószer (kloroform)cseppet hoznak létre, mely csepp a komplexképzőt is tartalmazza. A mintaoldat enyhe kevertetésével a vizsgálandó vegyület komplexképződés közben a szerves fázisba megy át, azaz a cseppek dúsul. Ezt a technikát jelenleg elsősorban GC-MS elemzésekhez használják [129]. Később megvalósították ennek extrakciós technika folyamatos változatát, azaz a folyamatos áramlású mikroextrakciót (Continuous-Flow Microextraction, CFME) [130]. E technikákat még nem használták GFAAS technikával és nem található krómspeciációs alkalmazásra való utalás sem.

3. CÉLKITŰZÉSEK

Az atomspektroszkópiában kulcsfontosságú az alkalmazott mintabeviteli rendszer, amelynek 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 interfészként is szolgál on-line krómspeciációs módszerekben.

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

A rendelkezésemre álló folyamatos 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.

4. KÍSÉRLETI KÖRÜLMÉNYEK

4.1. Felhasznált vegyszerek

Az oldatok elkészítéséhez Millipore Milli-Q RG készülékkel frissen készült nagy tisztaságú ioncserélt vizet használtam.

Az atomspektroszkópiás kísérletekhez 1000 mg/L koncentrációjú standard törzsoldatokat használtam. A Na(I) Spectrascan, a Cr(VI) Fluka, Cr(III), Mn(II), Fe(III), Al(III), Mg(II), Pb(II), Cd(II), Hg(II) és Cu(II) Merk gyártmányúak oldatok voltak. A magnézium-perklorát és magnézium-szulfát oldatokat analitikai tisztaságú Merck magnézium-oxidból állítottam elő a megfelelő savban oldva. Az oldásokhoz Sharlau gyártmányú perklorosavat és a kénsavat alkalmaztam.

A folyadék-folyadék extrakciókhoz az etil-acetát, kloroform, izobutil-metil-ke-ton és a 30 %-os hidrogén-peroxid a Spektrum 3D-től származtak. A 10 %-os kálium-hidroxid oldatot a Merktől származó szilárd króm-menes kálium-hidroxid felhasználásával készült. Az 0,01 mol/L kalcium-klorid oldat Merck gyártmányú szilárd kalcium-kloridból készült. A kísérleteimhez használt tetrabutil-ammónium-bromid és 2-teonil-trifluoracetón a Fluka, a 8-hidroxi-kinolin Riedel-de Haen, trioktil-metil-ammónium-klorid (aliquat 336) Aldrich és a tridecil-metil-ammónium-klorid (TDMA) Henkel gyártóktól származtak. A vizsgálatokhoz szükséges BaCl₂ és PdCl₂ vegyszerek Reanal gyártmányúak voltak.

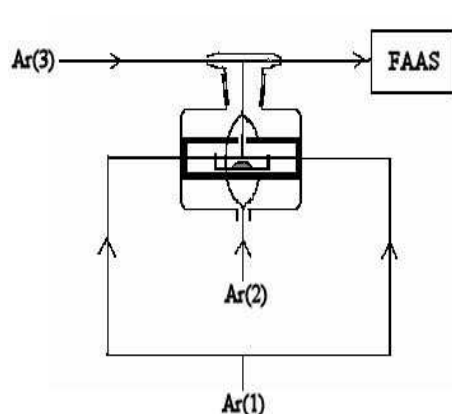
A kénsav, salétromsav, sósav, ecetsav, ammónia oldat, ammónium klorid, nátrium-acetát, nátrium-klorid a Spektrum 3D-től származtak.

Az összes vegyszer analitikai tisztaságú volt. A kísérletekhez minden esetben műanyag térfogatmérő eszközöket használtam.

4.2. Alkalmazott berendezések és eszközök

On-line Cr(III) és Cr(VI) speciációhoz Simadzu 7A típusú HPLC pumpát Rheodyn PEEK (poliéter-éter-keton) betétes mintabemérő csapot, PEEK csöveket és mintahurkot (200 μ L), a kromatográfiás elválasztáshoz fordított fázisú C18-as oszlopot használtam. A saját tervezésű porlasztó-égő rendszerben a nagynyomású folyadékszál képzéséhez 20 μ m-es lyukátmérőjű gyémántot és ütközőtestként 2 mm átmérőjű kerámiarudat alkalmaztam, amelyek a sajáttervezésű porlasztó-égő rendszer részét képezték.

A krómformák termikus elválasztásához erre a célra készített elektrotermikus elpárolgató (ETV) rendszert, az FAAS készülékkel való összeköttetést, a házilag gyártott interfészt használtam, mely alkalmas gázminták lángba juttatására. A Kántor és mtsi [131] által készített ETV cellához ETAE CS 02 típusú vezérlőegység és ETAE PS 02 típusú generátor kapcsolódik. Az ETV cellát és adatait a 1. ábra mutatja.



A grafitcső méretei	23 x 8 mm
Maximális mintamennyiség	50 μ L
Maximális hőmérséklet	3000 °C
Belső kemencegáz áramlás, Ar(1)	0,3-4,0 L/perc
Külső kemencegáz áramlás, Ar(2)	1-10 L/perc
Segéd vivőgáz áramlás, Ar(3)	0,1-2 L/perc

1. ábra Az ETV cella felépítése

Az extrakció folyamatának vizsgálatához egy a Tanszékünkön kifejlesztett és 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) fecskendőket 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. A krómmérések minden esetben 357,9 nm hullámhosszon történtek.

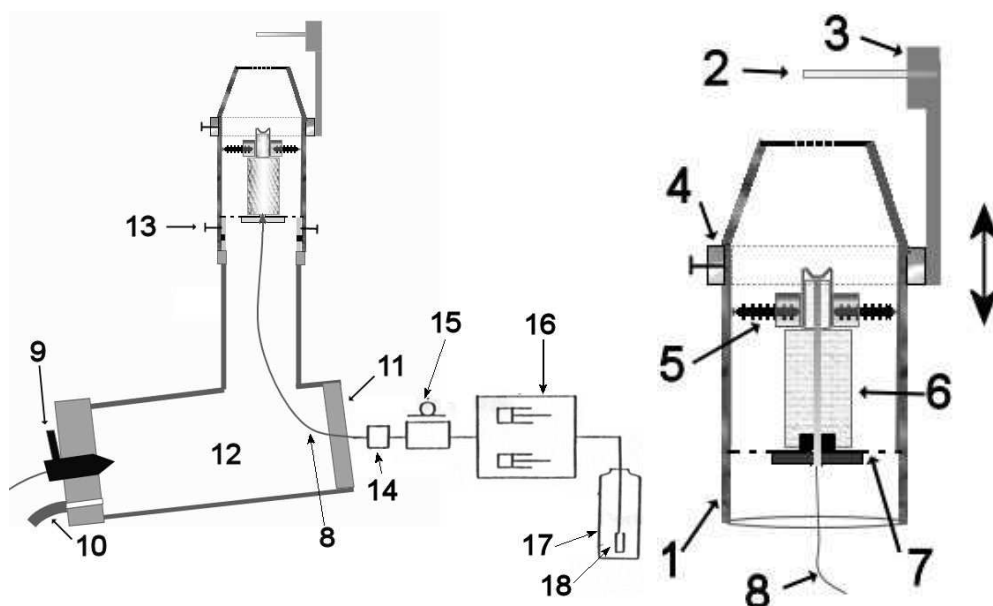
Az oldatok megfelelő pH-jának ellenőrzésére Shindengen gyártmányú ISFET pH Meter-t, Metrohm kombinált üvegelektóddal felszerelt PHM 93 REFERENCE pH mérőt alkalmaztam. Az oldatok ultrahangos rázatásához Transsonic 460/H ultrasonic egységet, Stuart Vortex SA7 típusú kémcsórázót használtam.

5. EREDMÉNYEK

5.1. Atomizációs és gerjesztési folyamatok tanulmányozása 100%-os mintabevitelt biztosító FES/AAS égőrendszerrel

5.1.1. A porlasztó-égő kidolgozása

A rendszert úgy alakítottuk ki, hogy a hidraulikus nagynyomású (HHPN) porlasztófejet az atomabszorpciós spektrométerhez gyártott Meker-égő belsejében koaxiálisan helyeztem el (2. ábra). Az égő közepébe a porlasztót megfelelő távtartók segítségével úgy állítottam be, hogy a porlasztóból kilépő nagynyomású folyadékszál a 2 mm átmérőjű középső nyíláson akadálytalanul haladjon át. Az égőfejből kijutó nagynyomású folyadékszál a lángban elhelyezett izzó kerámiarúdnak ütközve közvetlenül a nagyhőmérsékletű térben porlasztódik el és megy végbe a minta atomizációja. A nagynyomású pumpát és a porlasztót összekötő rugalmas PEEK csövet a ködkamra hátsó falának műanyag dugóján vezettem át légmentes illesztéssel.



2. ábra Porlasztó-égő rendszer felépítése, ahol **1** Meker-égő, **2** kerámia ütközőtest, **3 – 4** tartószerkezet, **5** távtartócsavarok, **6** nagynyomású porlasztó, **7** távtartó lemez, **8** PEEK-cső, **9** pneumatikus porlasztó, **10** acetilén-bevezetés, **11** műanyagdugó, **12** porlasztókamra, **13** égőfej rögzítő csavarok, **14** folyadékszűrő, **15** mintabemérő hurok csappal, **16** pumpa, **17** folyadékedény, **18** szűrő

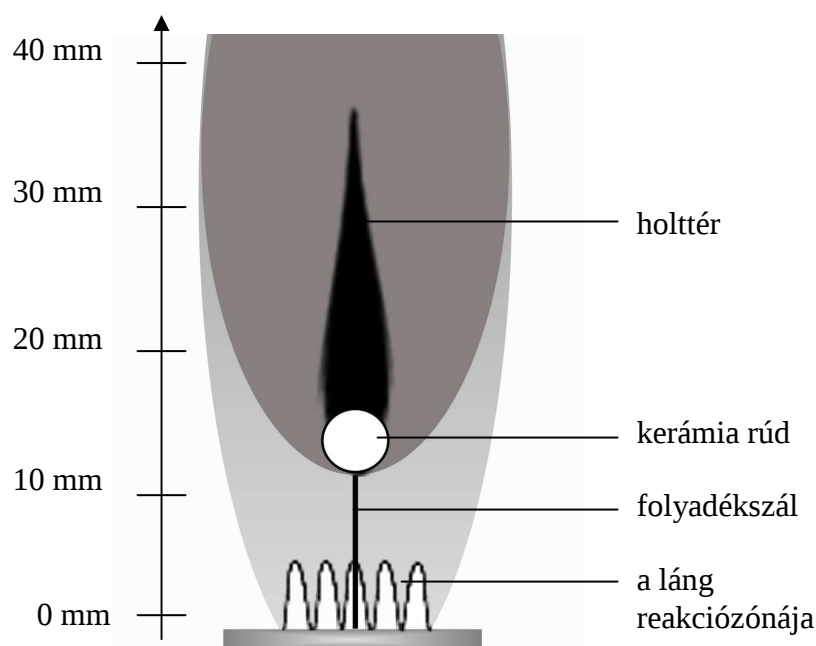
5.1.2. A égőrendszer optimalálása

Az új égőrendszerrel legelőször azt vizsgáltam meg, hogy a kerámia ütközőtest alkalmazása nélkül a kb. 2300 °C hőmérsékletű sztöchiometrikus acetilén-levegő lángban miképpen alakul át a viszonylag nagy sebességgel haladó folyadékszál. HPLC pumpával szabályozva 0,5 – 2,0 mL/perc áramlási sebesség tartományban különböző áramlási sebességek mellett vizsgáltam 50 µg/mL nátriumion-tartalmú oldat viselkedését. A kisebb (0,5-1 mL/perc) áramlási sebességek esetén a folyadékszálát vékony sötét csíkként észleltem a láng majdnem teljes magasságában. Nátrium-só oldatának bevitele esetén a hengersizmetrikus lángnak 20-25 cm-es

magasságig nem volt megfigyelhető a nátrium lángfestése. A nátriumsó atomizációja, gerjesztése majd csak e magasság fölött jelentkezett. Ez a magasság megfelel annak a porlasztó kilépő nyílásától mért távolságnak, amely után a nagynyomású folyadékszáll mindig spontán esik szét nagyméretű cseppekké. 1-2 mL/perc mintabeviteli sebesség tartományban a növekvő mintabeviteli sebességgel a folyadéknyaláb mentén a láng tetejétől lefelé a sárga szín egyre intenzívebb lett. 2 mL/perc áramlási sebesség esetében már a folyadéknyaláb teljes hossza mentén tapasztaltam lángfestést. E nagyobb folyadékáram mellett tapasztalt szemmel látható atomizációnak és gerjesztődésnek az az oka, hogy a folyadékszáll felületéről apró cseppek szakadnak le, amelyekből méretüknél fogva gyorsan végbemegy az oldott anyag átalakulása. Az oldat fő tömege azonban itt is átalakulás nélkül halad át a lángtérben. A fentiek miatt a mintabevitelnek ez a módja, hogy a lángon a folyadéknyaláb ütköztetése nélkül vigyük keresztül, analitikai célra alkalmatlan.

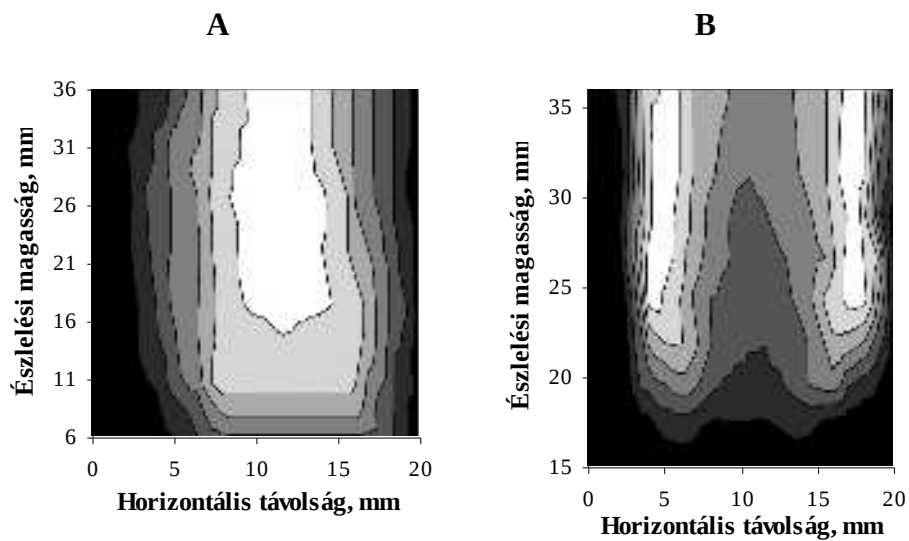
Ahhoz, hogy a lángba juttatott oldat minél nagyobb tömege alakuljon át kis cseppméretű aeroszollá, a folyadékszáll útjába egy ütközőtestet kell elhelyezni. Miután az ütköztetés ebben az esetben a lángban zajlik, az ütközőtestet hőálló anyagból kell elkészíteni. Erre a célra a kerámiarúdat találtam alkalmasnak, amely az acetilén-levegő lángban korlátlan ideig deformáció nélkül használható. A 4 mm átmérőjű és a Meker-égő tetejétől 10 mm távolságban elhelyezett kerámiarúd biztosította az optimális porlasztási feltételeket. Ilyen átmérő és magasság mellett volt ugyanis a legkisebb az aeroszol kiszóródása a lángtérből. A hagyományos HHPN-hez hasonlóan e kerámia testtel történő ütköztetés után a folyadéknyalábból nagy diszperzitásfokú nedves aeroszol keletkezik. Mivel e porlasztás közvetlenül a nagyhőmérsékletű lángtérben zajlik, a további

átalakulások is pillanatszerűek. A nátrium lángfestése jól jelzi, hogy az ütközőtesttől kezdődően a test fölötti teljes lángteret kitöltik a minta gerjesztett atomjai. Kivétel ez alól az ütközőtest fölötti függőleges üres zóna (holttér) amely csak nagyobb magasságban tűnik el (3. ábra).

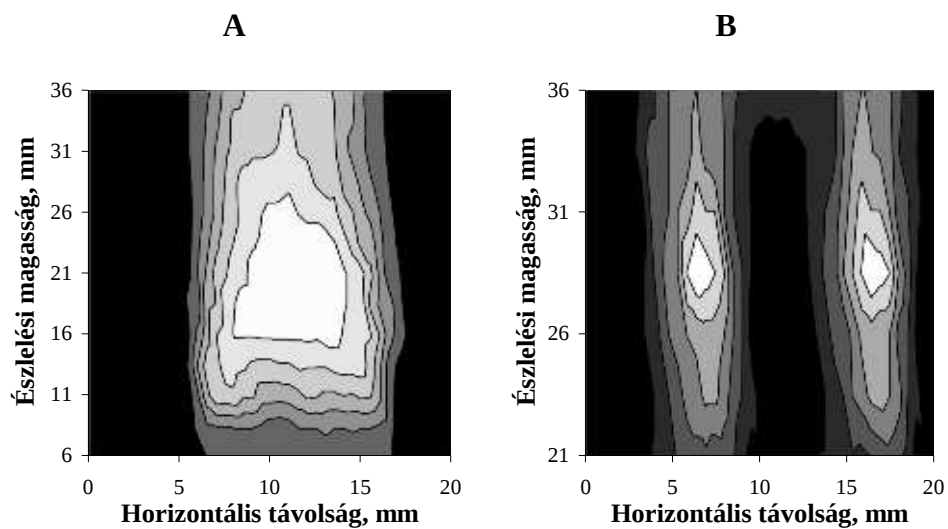


3. ábra Porlasztó-égő rendszer sematikus működési elve

Továbbiakban összehasonlítottam hagyományos és a jelenleg kifejlesztett mintabeviteli módszerrel a Meker-égő lángjában az atomeloszlást több elem esetén (4.-5. ábra). A felvételek lángparaméterei a következők voltak: sztöchiometrikus láng: levegő 4,5 L/perc (3 bar) acetilén 1,0 L/perc, redukzív láng: levegő 4,5 L/perc (3 bar) acetilén 1,4 L/perc. A pneumatikus porlasztó felszívási sebessége 5,6 mL/perc, az új rendszerű porlasztó/égő pedig 0,5 mL/perc. Az új rendszerű mintabevittel kapott atomeloszlás felvételek az ütközőtest tengelye irányából történtek.



4. ábra Gerjesztett nátrium atomok eloszlása sztöchiometrikus acetilén-levegő lángban pneumatikus (A) és folyadéknyaláb ütköztetési (B) mintabevittel. A nátrium koncentráció $10\text{ }\mu\text{g/mL}$, a mintabeviteli sebesség $0,5\text{ mL/perc}$ és az ütközőtest 10 mm -en volt.

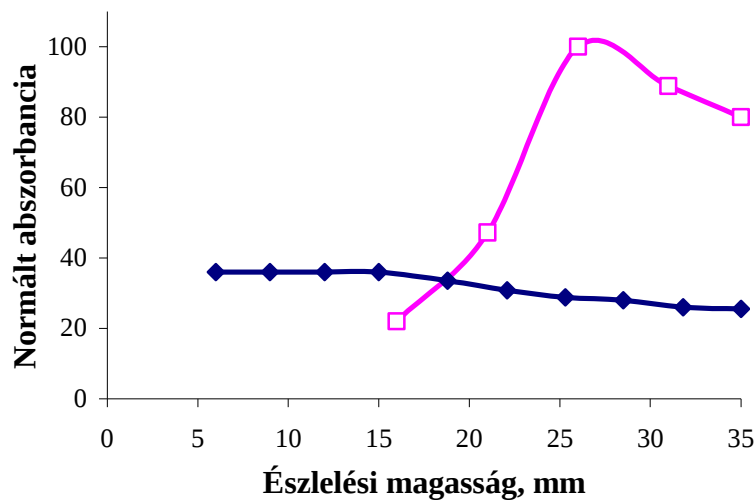


5. ábra Alapállapotú króm atomok eloszlása redukív acetilén-levegő lángban pneumatikus (A) és folyadéknyaláb ütköztetési (B) mintabevittel. A króm koncentráció $20\text{ }\mu\text{g/mL}$, a mintabeviteli sebesség $0,5\text{ mL/perc}$ és az ütközőtest 10 mm -en volt.

A pásztázás a pneumatikus porlasztás estén az égőfejtől számítva 6 mm-től, míg a másik mintabevitel esetén 21 mm-től indul. Utóbbi észlelési magasságnál volt ugyanis biztosítható, hogy az üregkatód lámpa fényét sem az ütközőtest sem annak tartószerkezete nem akadályozta. A lángemissziós felvételt ugyanakkor már 15 mm-ről el tudtam kezdeni, mivel ezeknél nem használtam megvilágító fényforrást. A kétféle mintabeviteli módszert összehasonlítva látható, hogy az ütközőtest hatására az alapállapotú atomok a lángtér két térrészában voltak jelen. A gerjesztett nátriumatomok eloszlása elmosódottabb, mint az alapállapotú atomoké (kevésbé különül el a két térrész). Ez azzal magyarázható, hogy a pásztázás során a blende ellenére nagyobb térrészből jutott fény a detektorokba. A magnézium és króm alapállapotú atomok eloszlását vizsgálva azt tapasztaltam, hogy redukív lángban jobban elkülönül a két térrész, mint sztöchiometrikus lángban.

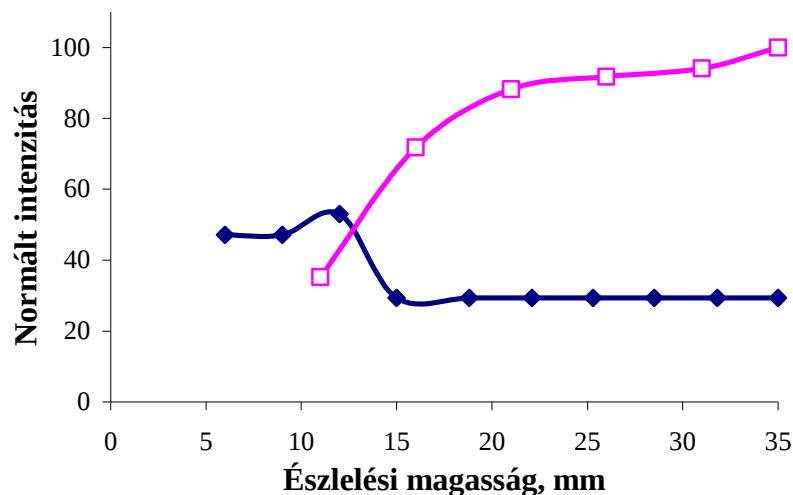
Porlasztó-égő rendszer esetében kapott két térrészre osztott atomeloszlások analitikai szempontból nem zavaróak. Ha ugyanis az elemzést az ütközőtestre merőlegesen végezzük, akkor a Meker-égőhöz hasonló atomeloszlást kapunk.

A 6. és 7. ábrán hasonlítható össze az alapállapotú és gerjesztett nátriumatomok eloszlása acetilén-levegő lángban, hagyományos pneumatikus mintabevittel és az új porlasztó-égő rendszerrel.



6. ábra Alapállapotú nátriumatomok eloszlása sztöchiometrikus acetilén-levegő (acetilén: 1 L/perc, levegő: 5,4 L/perc) lángban -♦- pneumatikus (2,7 mL/perc) és -□- folyadéknyaláb ütköztetési (0,5 mL/perc) mintabevitel, ahol az ütközőtest 10 mm-en volt. ($c_{\text{Na}} = 5 \mu\text{g/mL}$)

Acetilén-levegő lángban az alapállapotú atomok maximális koncentrációja az új rendszerű mintabevitel esetén 26 mm észlelési magasságnál jelentkezett. A hagyományos pneumatikus mintabevitel eloszlási görbéjén a 10 és 15 mm között látható szakadás a kerámiatest miatt jelentkezik. A 6. ábrán jól megfigyelhető, hogy az új, folyadéknyaláb ütköztetési módszer lényegesen nagyobb analitikai jelet szolgáltat, mint a hagyományos pneumatikus porlasztás. Annak ellenére, hogy mintabeviteli sebessége jóval kisebb, ötödrésze az előbbinek.



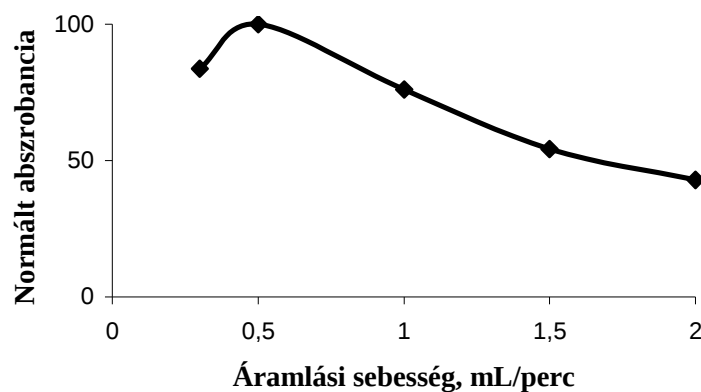
7. ábra Gerjesztett nátrium atomok eloszlása sztöchiometrikus acetilén-levegő (acetilén: 1 L/perc, levegő: 5,4 L/perc) lángban -♦- pneumatikus (2,7 mL/perc) és -□- folyadéknyaláb ütköztetése (0,5 mL/perc) mintabevitel, ahol az ütközőtest 10 mm-en volt. ($c_{\text{Na}} = 10 \mu\text{g/mL}$)

A 7. ábra alapján a gerjesztett állapotú nátriumatomok koncentrációja az alapállapotú atomokhoz képest a láng nagyobb észlelési magasságainál éri el a maximumot. A mérési adatok azt mutatják, hogy a gerjesztési feltételek a nagyobb (35 mm) észlelési magasságnál is kedvezőnek tekinthetők.

A hagyományos pneumatikus porlasztással kapott eloszlási görbén 12–15 mm között megfigyelhető maximum az izzó kerámiatest fényemissziójának a következménye. A 6. ábrán bemutatott alapállapotú atomeloszlásokhoz hasonlóan, az új rendszerű mintabevitel a mintegy ötödrész mintabeviteli sebesség ellenére körülbelül négyszeres jelet szolgáltat.

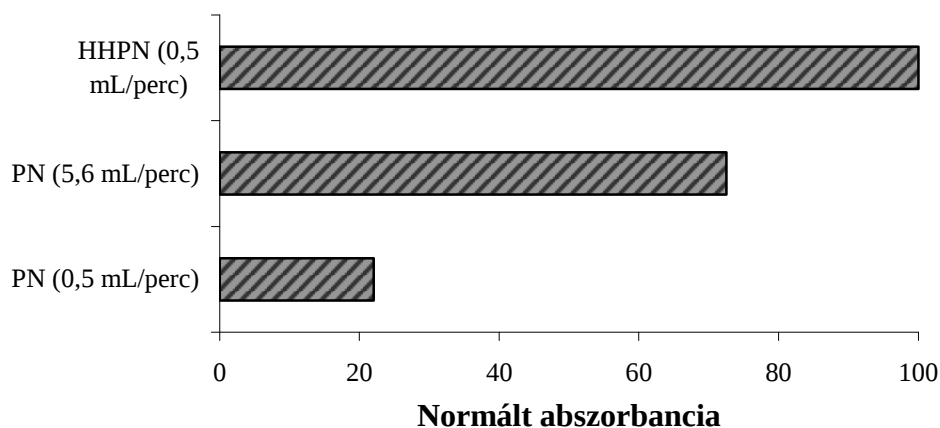
Az eddigi vizsgálataim szerint az analitikai jel nagyságát jelentősen befolyásolja a hidraulikus nagynyomású mintabevitel sebessége.

Tapasztalataim szerint 0,5 mL/perc áramlási sebesség estén kaptam a legnagyobb jelet, a legkedvezőbb jel/zaj viszonyt. Ekkor a kerámiatest a lángban teljes terjedelmében izzik. Növelve a folyadék áramlási sebességét, a kerámiatest a folyadékszállal való érintkezés folytán inkább hűl. 2 mL/perc áramlási sebességet elérve a kerámiarúd izzása megszűnik, és ezzel párhuzamosan az atomabszorpciós jel is jelentősen csökken (8. ábra). Nagy folyadékáramnál az ütközőtest lehűlésével megszűnik a porlasztás szempontjából igen kedvező Leidenfrost-hatás [132]. Emiatt egyrészt jelentősen csökken a porlasztás hatásfoka, másrészt a bevitt anyagmennyiség jelentős része megkötődhet a kerámiatesten. A Leidenfrost-hatás érvényesülése estén a forró felületen keletkező gőzpárna megakadályozza a folyadéknyaláb közvetlen érintkezését a kerámiatesttel, ezáltal elkerülhető az hogy a forró kerámiatesten megkötődjön a mintaoldat, egy emlékezési effektus lépjen fel.



8. ábra A mintabeviteli sebesség hatása a porlasztó-égő rendszerre függvényében A nátrium koncentráció 5 µg/mL, sztöchiometrikus acetilén-levegő lángban, 35 mm-es észlelési magasságon, 2 mm átmérőjű kerámia ütközőrúd, mely az égőfejtől 10 mm távolságra volt.

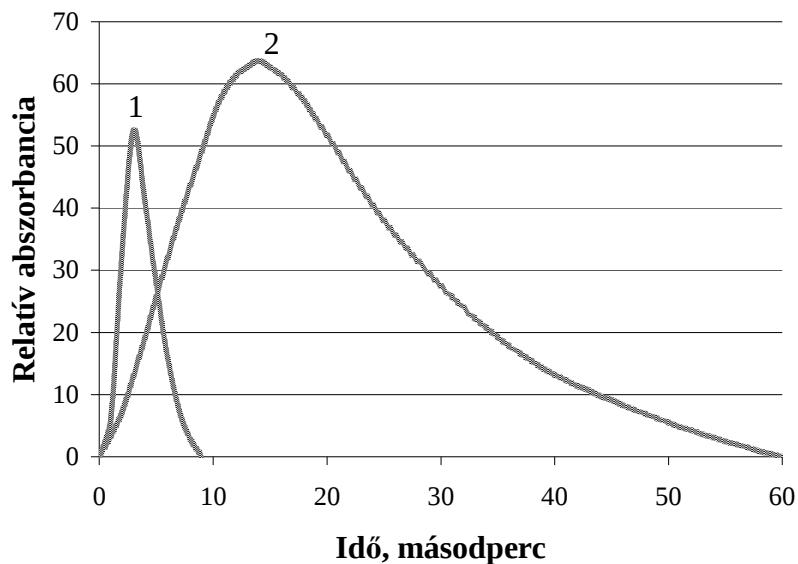
A 9. ábrán különböző mintabeviteli sebességeknél a nátrium atomabszorpciós és atomemissziós jeleinek alakulását hasonlítottuk össze.



9. ábra A 10 $\mu\text{g/mL}$ koncentrációjú nátrium oldat abszorbanciájának összehasonlítása sztöchiometrikus acetilén-levegő lángban pneumatikus (PN) és folyadéknyaláb ütköztetési (HHPN) mintabevittel.

A 9. ábrán megfigyelhető, hogy atomabszorpciós spektrometriás mérések esetében a hagyományos pneumatikus mintabevitel 11-szeres sebessége ellenére a folyadéknyaláb ütköztetési mintabevittel még mindig közel 30 %-os jelnövekedés volt elérhető. Ha a mintabeviteli sebességeket mindkét porlasztási eljárásnál azonosra állítottam be, az atomabszorpciós spektrometriás módszernél jól megfigyelhető a csaknem egy nagyságrend jelnövekedés.

200 μL térfogatú 10 $\mu\text{g/mL}$ nátrium koncentrációjú oldatot impulzus mintabevittel (hagyományos úton) és folyadéknyaláb ütköztetési mintabevittel porlasztottam az acetilén/levegő lángba és vizsgáltam az alapállapotú atomok időbeni koncentrációváltozását (10. ábra).

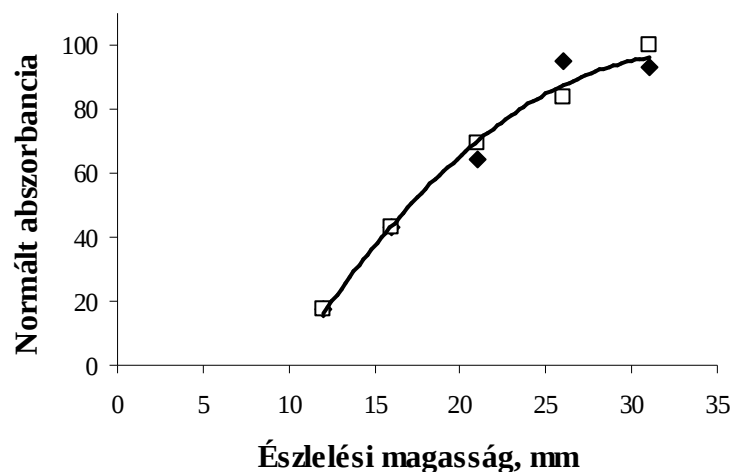


10. ábra A nátrium abszorpciós jele stöhiometrikus acetilén levegő lángban impulzus mintabevitel esetén (1) pneumatikus és (2) az új mintabeviteli módszerrel. A nátrium koncentráció $10\text{ }\mu\text{g/mL}$, térfogat: $200\text{ }\mu\text{L}$, impulzus mintabevitel sebessége $5,6\text{ mL/perc}$, illetve $0,5\text{ mL/perc}$ volt.

Az 10. ábrán a pneumatikus és folyadéknyaláb ütköztetési mintabevittel kapott két görbe alatti területét összehasonlítva, az új rendszerű mintabevitel, impulzus üzemmódban 12-szer nagyobb területet adott, mint a pneumatikus porlasztásos impulzus bevétel

Az új rendszerű mintabevitel során a lángatomizációs folyamatok csak az acetilén-levegő láng utózáójában kezdődnek el. Az aeroszolok ebben az esetben elkerülik a kémiai szempontból igen fontos, nagy reaktív gyökkoncentrációval rendelkező reakciózónát. Felmerül a kérdés, hogy emiatt nem növekszik-e meg a lehetősége annak, hogy az adott elem eltérő termikus sajátságú vegyületei eltérő módon atomizálódjanak. E zavaró hatások tanulmányozására a tipikusan nagy termikus és atomizációs különbségeket mutató magnézium-perklorát és a magnézium-szulfát

atomabszorpciós viselkedését hasonlítottam össze. Az azonos (2 $\mu\text{g/mL}$) magnézium koncentrációjú két só oldatának az új rendszerű mintabevittel kapott atomizációs görbéit a 11. ábrán mutatom be.



11. ábra A 2 $\mu\text{g/mL}$ magnézium koncentrációjú magnézium-perklorát -♦-és a magnézium-szulfát -□- atomabszorpciós jelei az észlelési magasság függvényében folyadéknyaláb ütköztetési mintabevitel (0,5 mL/perc) esetén. A lángparaméterek a következők voltak: acetilén 1 L/perc, levegő 5,4 L/perc.

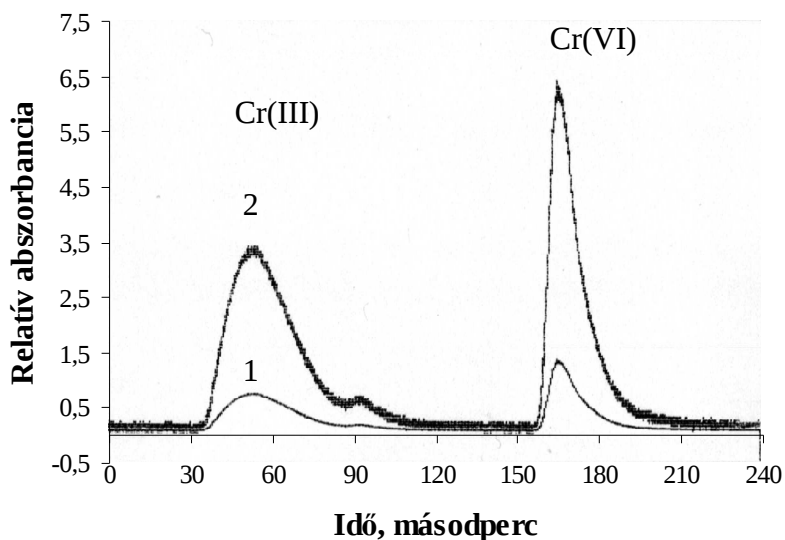
A 11. ábra adatai alapján azt állapíthat meg, hogy a két só atomizációjában nem figyelhető meg mérhető különbség. Az eddigi kísérletek alapján valószínűsíthető, hogy a zavaró hatások kiküszöbölésében fontos szerepe van az izzó kerámia ütközőtestnek.

5.1.3. A porlasztó-égő rendszer alkalmazása krómspeciációra

A mintabeviteli módszernél a hidraulikus nagy nyomású porlasztáshoz (HHPN) a nagy nyomású folyadékkromatográfiás (HPLC) pumpát használtam. Ezért megfelelő kromatográfiás oszlop segítségével egyszerűen megvalósítható az on-line speciációs analízis. Az elem egyes

formái a HPLC oszlopon elválnak és eltérő időpontban érik el a spektrométer lángját, így valósult meg a kémiai formák on-line detektálása.

Az esszenciális Cr(III) és a toxikus Cr(VI)-ot kromatográfiásan választottam el és az elválasztott formákat atomabszorpciós módszerrel detektáltam az általuk kifejlesztett mintabeviteli módszer segítségével. A Cr(III)-at és Cr(VI)-ot tartalmazó mintához tetrabutil-ammónium só-t adtam (TBA), melynek hatására a mintaoldatban Cr(VI)-TBA ionpár komplex képződött. Ha az oldatot fordított fázisú C18-as kromatográfiás oszlopon vezettem keresztül, akkor a Cr(III) forma akadálytalanul halad át az oszlopon, míg a Cr(VI)-TBA komplex később haladt át, mint a Cr(III). A Cr(VI)-TBA komplex retenciós ideje a metanol mennyiségétől függött [133,134].



12. ábra Cr(III) és Cr(VI) elválasztása fordított fázisú C18-as oszlopon (1) pneumatikus és (2) folyadék ütköztetési módszerrel (0,5 mL/perc). Az egyes krómformák koncentrációja 5 mg/L volt. Az atomizáció redukzív acetilén-levegő lángban történt. Az eluens 40% (v/v) metanolot, 3×10^{-4} mol/L TBA-t tartalmazott és ecetsav-ammónium acetát pufferrel pH 3-ra volt állítva.

A 12. ábra a króm(III) és króm(VI) elválasztásáról készült kromatogramokat mutatja. Az egyes számú kromatogram a hagyományos pneumatikus porlasztással, míg a második új mintabeviteli módszer segítségével készült. A 100%-os mintabeviteli módszer esetén jelentős jel/zaj arányjavulás tapasztalható a pneumatikus porlasztással szemben. A módszer kimutási határa mindkét krómformára 50 µg/L-nek adódott.

5.2. Krómvegyületek termikus vizsgálata ETV-FAAS rendszerrel

5.2.1 Az ETV cella működésének optimalálása

Az általam használt ETV berendezésen nem voltak pontosítva az egyes fűtési programokhoz tartozó hőmérsékletek, ezért méréseimet a grafitcső hőmérsékletének meghatározásával kezdtem. A következő hőmérséklet programok vannak a készüléken: szárítás, hamvasztás, párologtatás. A hőmérséklet mérésére Pt – Pt(87%)/Rh(13%) összetételű (R típusú) termoelemet használtam, melynek méréshatára: 100-1500°C. A termoelemet a grafitcső belsejében helyeztem el a szilárd minták bevitelére szolgáló csővégen át. Miután a rendszert zárttá tettem elindítottam az argon gáz áramlását. A termoelemhez digitális feszültségmérőt csatlakoztattam és mértem az egyes fokozatoknál megjelenő feszültséget. A mért feszültségekből a hőmérsékleteket feszültség-hőmérséklet táblázat alapján [135] állapítottam meg. A termoelem mérési tartományán kívül eső hőmérsékleteket egyenessel történő extrapolációval határoztam meg. Eredményeim alapján a szárítás max 100 °C, a hamvasztás 25-500 °C és a párologtatás 1150-2200 °C közötti értékekre volt beállítható.

Az elektrotermikus elpárologtató cella maximális mintabeviteli hatásfokának elérése érdekében szükséges volt az 1. ábrán látható

mindhárom argongáz áramának optimalizálására. Ezeket a méréseket az ETV cellában elhelyezett grafitcsónakba tett higanycseppel végeztem. Ezekhez a mérésekhez a Pye Unicam SP 1900 AAS készülék fényútjába a hideggőz technikában elterjedt kvarcablakos küvettát használtam. A mérések során a grafitcsövet nem fűtöttem, mert a higany gőznyomása elég nagy volt ahhoz, hogy atomabszorpciós módszerrel követhessük a mintabeviteli körülmények alakulását a gázáramok függvényében.

Azt tapasztaltam, hogy az 1. ábrán feltüntetett belső kemencegáz (Ar(1)) növelésével minden esetben növekedett a jel is, mert a higanycsepp felett egyre nagyobb sebességgel áramló argon gáz egyre több higany atomot tudott magával vinni. Nagy áramlási sebességeknél (pl. 6 L/perc) viszont, ahol a gázáram meghaladja a higany felületéről kilépő atomok sebességét, az argon csökkenti a higanygőz koncentrációját. A külső kemencegáz (Ar(2)) sebességének további növelésével minden esetben a jel csökkenését tapasztaltam, mert ez a gázáram hígította a belső kemencegáz által kihordott higanygőzt. A segéd vivőgázra (Ar(3)) ugyanezt tapasztaltam, növelésével minden esetben csökkent a jel az előbb leírt okból.

A következő méréssorozatokban a Cr, Zn, Mg, Pb és Fe párolgási viszonyait tanulmányoztam az előzőekben optimált argonáramok mellett. A grafitcső-hőmérséklet 1500-2300°C tartományában változtattam. Az elemek detektálására lángatomabszorpciós spektrométert használtam. Azt tapasztaltam, hogy a grafitcső hőmérsékletének emelésével minden esetben nőtt a jel/zaj viszony. A könnyebben párolgó elemek esetében megfigyelhető, hogy a hőmérséklet emelésére sokkal érzékenyebben reagálnak, mint a nehezebben párolgó elemek. Elmondható tehát, hogy az aeroszol képződés a grafitcső hőmérsékletének emelésével növelhető. A

vizsgált elemek közül a cink a legkönnyebben párolgó elem, itt a 1900°C felé emelve a grafitcső hőmérsékletét a mért jel nem nőtt tovább. A többi elemnél a hőmérséklet további emelésével még jobb eredményeket lehetne elérni, de e növelésnek határt szab, hogy a grafitcső élettartama 2200°C felett jelentősen csökken.

Kapott eredmények alapján a króm elemzésére az ideális paramétereket az alábbi táblázatban összegeztem.

3. táblázat Az ETV-FAAS rendszer optimális paraméterei króm meghatározása esetén

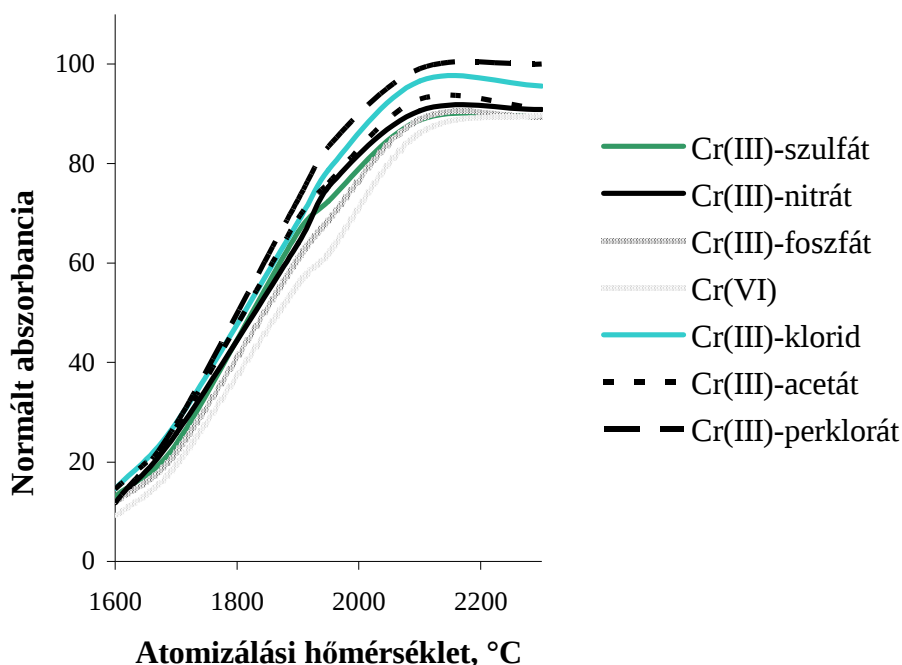
FAAS	
C/O	0,86
Észlelési magasság (mm)	10
Hullámhossz (nm)	357,9
Résszélesség (mm)	0,1
Üregkatód lámpa fűtőárama (mA)	10
ETV	
Szárítási hőmérséklet (°C)	100 (felfűtési idő 1s, hőntartás 5s)
Hamvasztási hőmérséklet (°C)	400 (felfűtési idő 1s, hőntartás 10s)
Atomizációs hőmérséklet (°C)	2200 (felfűtési idő 1s, hőntartás 8s)
Külső kemencegáz, Ar(2) (L/perc)	5
Belső kemencegáz, Ar(1) (mL/perc)	54
Segéd vivőgáz, Ar(3) (L/perc)	0,46
Injektált térfogat (μL)	50

5.2.3. Krómsók termikus viselkedése

Továbbiakban azt vizsgáltam, hogy a két krómformát el lehet-e választani és külön-külön meghatározható-e párolgási viszonyaik alapján. Tanszékünkön korábban végzett kutatások eredményét felhasználva tanulmányoztam a különböző Cr(III) és Cr(VI) sók termikus viselkedését GFAAS és ETV-FAAS módszerekkel. A redukív acetilén/levegő lángban [136] a különböző krómsók eltérő abszorbanciát adnak. Az általam használt

ETV-FAAS módszer igen redukzív környezetet biztosít a minta elpárologtatásához. Ez a tény lehetőséget ad arra, hogy a lángban tapasztalható anion hatások érvényesülnek-e a grafitkemencében.

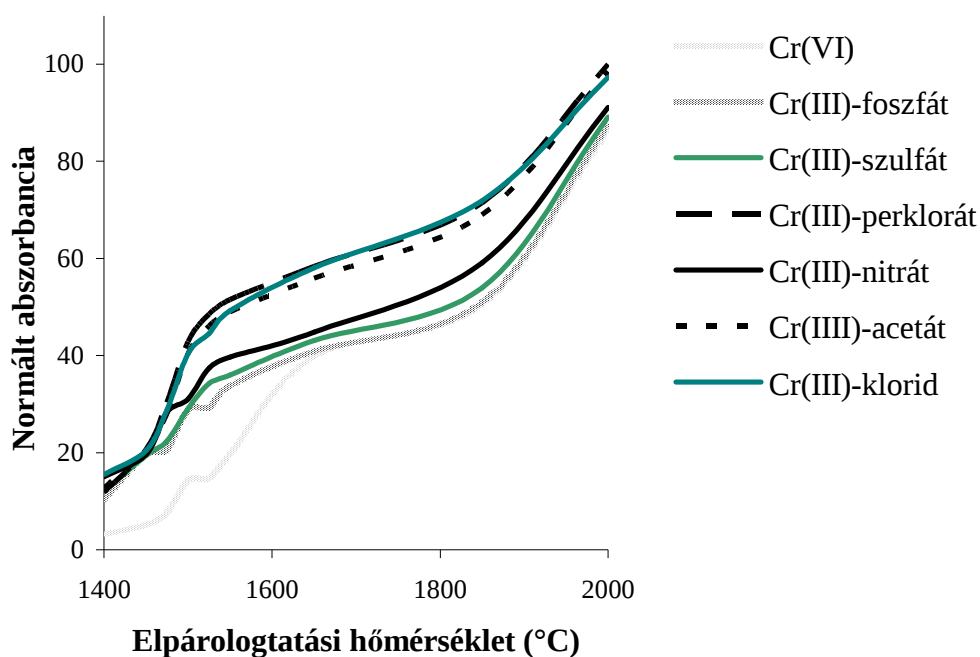
Először a különböző krómsók atomabszorpciós jelét GFAAS módszerrel hasonlítottam össze az atomizálási hőmérséklet függvényében. a kapott eredményeket a 13. ábrán összegeztem. A szárítási és hamvasztási programot nem változtattam.



13. ábra Krómsók vizsgálata GFAAS módszerrel. A injektált minta mennyisége 30 μL volt. A szárítás 1 másodperc alatt felfűtve 110 °C-ra és 30 másodpercig tartva majd és 15 másodperc alatt 130 °C-ra felfűtve és 30 másodpercig tartva. A hamvasztás 10 másodperc alatt 1500 °C-ra felfűtve és 20 másodpercig tartva. Az atomizáció 5 másodpercig tartott.

Azt tapasztaltam, hogy 1600-2200 °C tartományban GFAAS módszerre a krómsók közel azonos abszorbanca értékeket adnak. Ezen a

hőfokon a króm meghatározást nem zavarják a kísérő anionok. Az kis atomizációs hőfok beállítása az általam használt technikával nem járt eredménnyel, mivel a GFAAS konstrukciója miatt csak atomok mérésére alkalmas és a mintaoldatból nem keletkeztek mérhető mennyiségben szabad atomok. Az ETV-FAAS kapcsolt technikánál azonban az elpárologtató cellából távozó mintagőzök/gázok bejutnak a lángba, ahol a krómatom már mérhető formában lesz jelen, ezért a kisebb hőfokon végbemenő elpárologtatást ETV-FAAS rendszerrel végzetem. Az eredményeket a 14. ábrán mutatom be.



14. ábra Króm-sók vizsgálata ETV-FAAS módszerrel. Az elemzési paraméterek a 3. táblázatban láthatóak. Hamvasztás 600 °C-on volt.

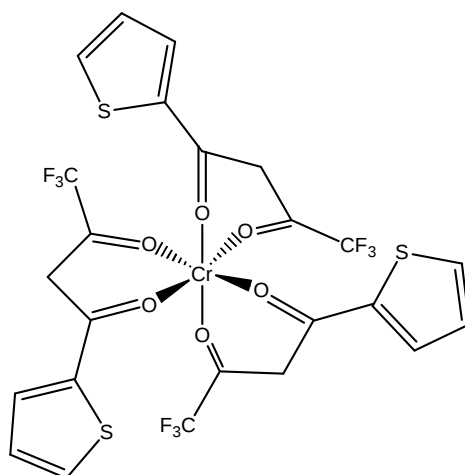
Az ábrából látható, hogy a különböző krómsókra kapott abszorbanca görbék (párolgási görbék) eltérőek. A különböző sóformának

azonban nincs olyan mértékű különbség az illékonyságban, hogy csak az egyik párolgása történne meg. Az oldatok porlasztásnál az azonos lágparaméterek mellett a különböző krómsók azonos abszorbanciát adtak.

5.2.4. Krómformák termikus elválasztása komplexképzővel

A korábbi kutatások alapján [100, 121] a króm(III) forma megfelelő acetilacetónatokkal illékonnyá tehető. Ezek a vegyületek csökkentett nyomáson már 100 °C-on is szublimálhatnak.

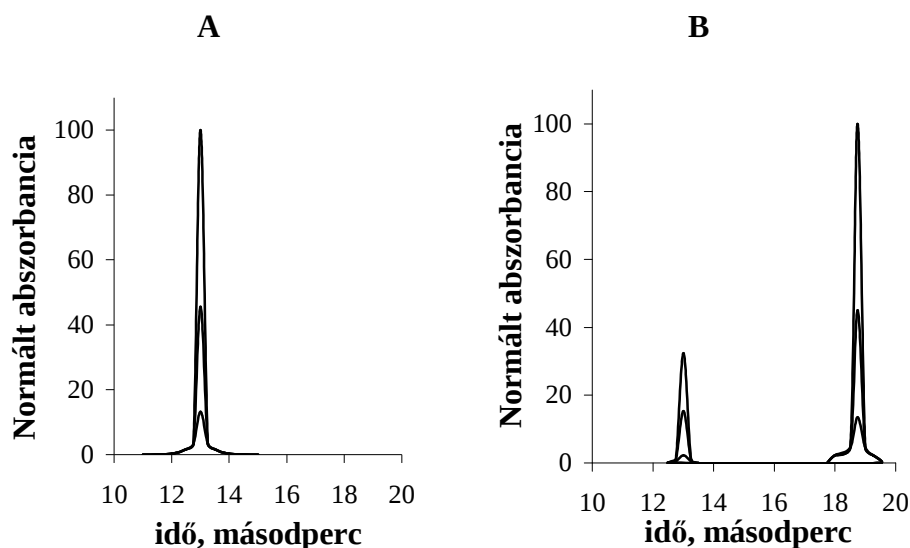
A komplexképző, amit a krómformák termikus elválasztására használtam az a 2-teonil-trifluoroacetón (TTA) volt, amely a 15. ábrán látható szerkezetű illékony komplexet képez a Cr(III)-al.



15. ábra Cr(III)-TTA szerkezete

A vizsgálandó minták készítéséhez 1 mL 0,15 mol/L etanollal készült TTA-oldatot, 1 mL Cr(III)-, Cr(VI) oldatot valamint ezek 1:1 arányú keverékét, 2 mL pH=5,6-os puffert műanyag kémcsőbe mértem, majd kb. 40 °C-on 5 percig rázattam. Az így elkészített mintákból 100 µL-t injektáltam az ETV grafitkemencéjébe.

A Cr(III)-TTA komplexet tartalmazó oldatot az ETV-FAAS rendszerbe juttatva azt tapasztaltam, hogy már a hamvasztási szakaszban elpárolgott a teljes króm mennyisége a grafitkemencéből. A króm(VI)-ra is elvégeztem a fent említett kísérletsorozatot. Két csúcsot kaptam a mérés során, az első csúcs a hamvasztási szakaszban jelentkezett, mint ahol Cr(III)-TTA estében, de a csúcs magassága 40%-a volt a második csúcsnak. Az így kapott eredményeket a 16. ábrán tüntettem fel.

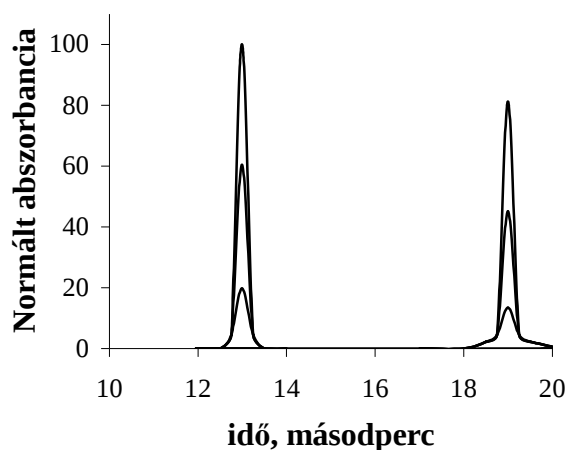


16. ábra Az 10, 25 és 50 mg/L koncentrációjú Cr(III) tartalmú oldatok(**A**) és Cr(VI) tartalmú oldatok(**B**) elektro-termogramja

Minden esetben felvettem a kalibrációs görbét 10-50 mg/L koncentráció-tartományban, melyek lineárisnak adódtak. Azt is tapasztaltam, hogy a Cr(VI)-ot tartalmazó oldat krómtartalma az atomizáció előtt közel állandó arányban távozik a grafitkemencéből.

Az ábrán látható, hogy az atomizációs szakaszban volt a Cr(VI) jelének nagyobb része. Egy kisebb csúcsot azonban a hamvasztási szakaszban is kaptam. A Cr(III) és Cr(VI) 1:1 arányú elegyével is

elvégeztem a vizsgálatot, amely eredményeként a Cr(III)-ra nagyobb abszorbanca értéket kaptam, mint Cr(VI)-ra (17. ábra).



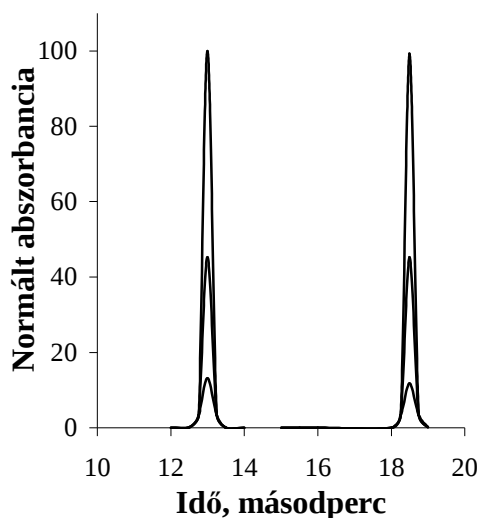
17. ábra Cr(III)-ra és Cr(VI)-ra egyaránt 10, 25 és 50 mg/L koncentrációjú oldatok elektro-termogramja

Ennek az lehet az oka, hogy a hamvasztás során a Cr(VI) egy része redukálódott Cr(III)-á és a TTA-val együtt távoztak a grafitkemencéből. Ezen átalakulás miatt nem teljes a króm-formák termikus elválasztása.

A Cr(VI) átalakulásának megakadályozása céljából az irodalomban leírtak alapján BaCl_2 és PdCl_2 mátrixmódosító vegyületeket próbáltam ki [121] A mátrixmódosítót úgy juttattam be a rendszerbe, hogy a minták injektálása után elindítottam a fűtési programot, de a szárítási periódus után leállítottam a készüléket és becseppentettem (50 μL) a mátrixmódosítót tartalmazó oldatot. Ezután ismét elindítottam az ETV-készüléket, mértem az egyes minták abszorbanciáját.

A korábbi kutatásokban szereplő BaCl_2 (0,5 g/L) nem okozott számottevő változást a krómformák abszorbanciájában, ezáltal hasonló eredményeket kaptam, mint korábban mátrixmódosító nélkül. A palládium

hatására nem módosult jelentős mértékben a Cr(III)-TTA komplexet tartalmazó oldatok abszorpciós jelei. A Cr(VI)-ot tartalmazó oldat abszorpciós jele azonban a korábbiakhoz képest jelentősen változott. Eltűnt az első csúcs és az egyes krómformák esetén közel azonos csúcsmagasság volt tapasztalható.



18. ábra Cr(III) és Cr(VI) egyaránt 10, 25 és 50 mg/L koncentrációjú oldatok elektro-termogramja 15 mg/L palládium mátrixmódosítóval

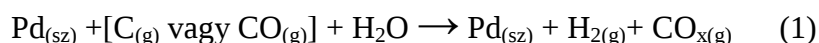
Mátrixmódosító alkalmazásával az egyes krómformákra a kimutatási határ 1,49 mg/L-nek adódott. A palládium mátrixmódosító mechanizmusa a mintákban még a mai napig nincs tisztázva. Feltételezhetően a mátrixmódosító (PdCl_2) jelenlétében az előhevítési szakaszban fém állapotba kerülő palládium interlamelláris formában kötődik meg a grafit felületi rétegeiben és elegy-vegyületet képez a minta krómtartalmával ezáltal növelve annak hőstabilitását [23], így megakadályozza a minta Cr(VI) tartalmának idő előtti távozását a grafitcellából.

Az általam feltételezett mechanizmus a kidolgozott módszer esetében.

A palládium mátrixmódosító jelenlétében a hamvasztás során elegyvegyületet képez a krómmal és ezáltal megakadályozza a minta Cr(VI) tartalmának idő előtti távozását a grafitcellából.

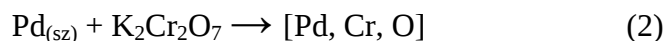
A Se estében leírt mechanizmus [137] alapján az alábbi mechanizmust valószínűsíték.

1. a Cr(VI) hidratációjának megakadályozása kb. 400 K-en

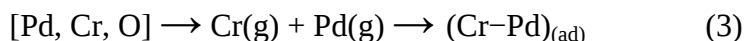


ahol $x=1$ vagy 2

2. elegyvegyült létrejötte >400 K-on



3. Az elegyvegyült termikus disszociációja 1200 K-on



ahol a $(\text{Cr-Pd})_{(\text{ad})}$ asszociátum, mely akkor keletkezik mikor a grafitcső felületén újból adszorbeálódik a króm és a palládium.

4. Szabad krómatomok keletkezése kb. 1500 K-on



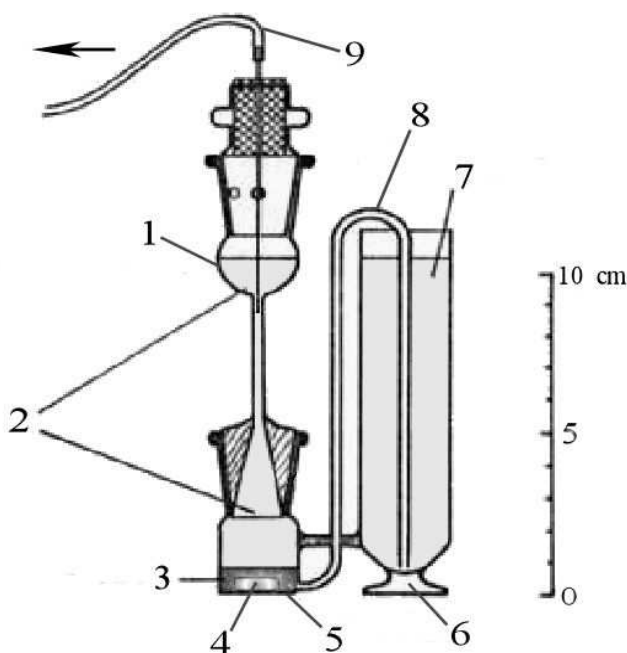
és 1900K-on



A vizsgálataim során azt tapasztaltam, hogy a palládium a Cr(III)-TTA komplexet tartalmazó oldat abszorbanciáját nem befolyásolta számottevő mértékben. Ennek alapján valószínűleg nem lépett kölcsönhatásba, ezáltal szabadon távozhatott a grafitcsőből a hamvasztási program során a minta Cr(III) tartalma és lehetővé vált a minta krómformáinak termikus frakcionálása.

5.3. Folyamatos extrakciós módszer a minta Cr(VI) tartalmának dúsítására

A Tanszékünk által korábban szabadalmaztatott [138, 139] folyamatos extrakciós készüléket használtam (19. ábra), amit FAAS berendezéssel kapcsoltam össze.



19. ábra A folyamatos extrakciós berendezés, ahol **1** pufferedény, **2** vizes fázis, **3** szerves fázis, **4** mágneses keverő, **5** keverő edény, **6** mintatároló tartály, **7** minta oldat, **8** üvegkapilláris, **9** pneumatikus porlasztó kapillárisa

Az ábrán bemutatott készülék elsősorban olyan fázisok közötti reakciók tanulmányozására alkalmas, amelyek sűrűsége jelentősen eltér egymástól (pl. kloroform-víz, széntetraklorid-víz, stb.). Ezzel a módszerrel a Cr(VI) aliquat 336-tal történő ionpár képzését használtam (5.5.3. fejezet). Az extrahálendő vizes oldatot a készülék nagyobbik (100 mL) folyadéktartályába helyeztem, amely puffert is tartalmazó 25 µg/L

koncentrációjú Cr(VI) oldat, amelyet 1 mm belső átmérőjű üvegapilláris köt össze a mágneses keverővel működő keverőedénnyel (7 mL), amelybe 2 mL aliquat 336 tartalmú kloroformmal és 5 mL desztillált vízzel töltöttem fel. A pufferedény szintén desztillált vízzel volt feltöltve, amely 1 mm belső átmérőjű függőleges kapillárison keresztül csiszolatos dugóval illeszkedik a keverőedény szájába. A pufferedény csiszolatos dugójába egy olyan 0,3 mm belső átmérőjű saválló acél kapilláris illeszkedik, amelynek egyik vége a pufferedény üvegapillárisába nyúlik, a másik vége pedig teflon kapillárisal volt összekötve a FAAS készülék porlasztójával.

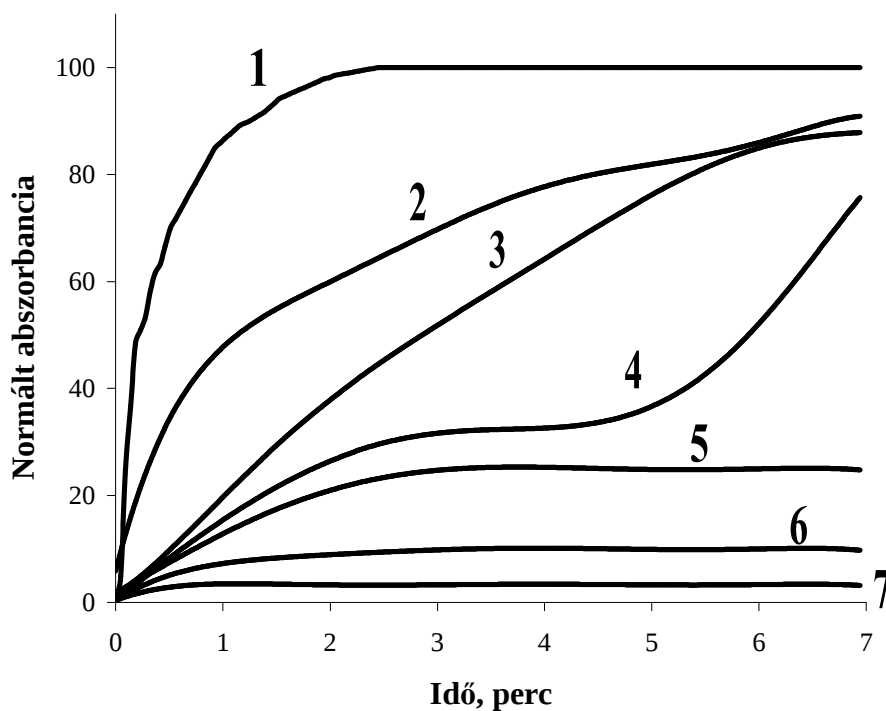
Elsőnek a mágneses keverő sebességét állítottam be, hogy a szerves fázis egyenletesen és finoman szemcsék formájában oszoljon szét a vízben. Ezután a fémkapillárist úgy helyeztem el a pufferedényben, hogy a csiszolatokon lévő nyílások egymással fedésben legyenek. Ebben a nyitott állásban a porlasztó csak a pufferedényből szívta vizet. Ezután pontosan mért időpontban a berendezés zárt állásba való helyezéssel (dugó elfordítása, ezáltal a nyílások nem fedik egymást) elindítottam az extrakciót. Az áramlás sebességét az AAS porlasztó felszívási sebessége (F) szabja meg. A keverő- és pufferedény oldattérfogata ettől kezdve állandó volt. A fennálló sűrűségkülönbség miatt a diszpergált kloroform cseppek a keverő edény felső részének kialakítása miatt folyamatosan visszahullnak és újra diszpergálódnak anélkül, hogy a vizes fázissal együtt az atomabszorpciós készülékbe jutnának. Ezáltal csak a Cr(III) és az aliquat 336 által meg nem kötött Cr(VI) jut FAAS készülékbe. Az extrakció folyamatát lángatomabszorpciós spektrométerrel (FAAS) követtem. A szerves fázis krómtartalmát a dúsítás után GFAAS módszerrel határoztam meg.

A krómkoncentráció időbeli változását, illetve adott időponthoz tartozó koncentrációját a keverőedényben a (6) képlettel lehet kiszámítani

[140]. A képlet alapján látható, hogy a porlasztási sebesség és a keverőedény térfogatának ismeretében az extrakció folyamán bármely tetszőleges időpontban kiszámítható a szerves fázisban megkötődött kromát mennyisége.

$$c_t = c_0 \cdot \left(1 - e^{-\frac{F \cdot t}{V}} \right) \quad (6)$$

ahol c_t a t időponthoz tartozó krómkoncentráció, c_0 a kiindulási koncentráció, F porlasztási sebesség, V a keverőedény térfogata.



20. ábra A króm jelének időbeli alakulása folyamatos extrakció során lángatomabszorpciós spektrometriás detektálással **1.** aliquat nélkül, **2.** 1:4, **3.** 3:10, **4.** 1:2, **5.** 1:1, **6.** 3:2, **7.** 2:1 aliquat/Cr(VI) molaránynál, ahol a 4-es pH-jú oldatok króm(VI)-tartalma 40 mg/L volt. Az FAAS paramétermenterei: acetilén 1,8 L/perc, levegő 4,5 L/perc, észlelési magasság 14 mm és a felszívási sebesség 5,6 mL/perc volt

A 20. ábra az 5 mL vizes fázis krómkoncentrációjának alakulását mutatja. Az 1-es számú görbe azt a körülményt reprezentálja, amikor nem volt komplexképző a szerves fázisban. Ilyenkor a vizes fázis króm koncentrációja időben az (6) összefüggés szerint változott, mivel nem történik extrakció, ezért a vizes fázis viszonylag hamar elérte a mintaoldat krómkoncentrációját. A 2-7 görbék a szerves fázisban növekvő arányban jelenlevő komplexképző mellett a vizes fázisba jutó króm abszorpciós jelét képviselik. A 2. és 3. görbéken jól megfigyelhető, hogy a szerves fázisban az egyre növekvő aliquat 336 koncentrációjának hatására a 1. görbéhez képes egyre jobban csökken a görbék meredeksége, amely a növekvő extrahált króm mennyiségét jelöli. Látható, hogy a komplexképző koncentráció nem elegendő a kapillárison keresztül az extrakciós térrészbe kerülő minta teljes krómtartalmának megkötéséhez. Ahogy idővel csökken a szabad komplexképző aránya a fémionhoz képest, úgy csökken az extraháló közeg kapacitása is, ezért az extrakció vége felé a nem extrahált króm koncentrációja megközelíti a mintaoldat koncentrációját. A 4-es görbe alapján a folyamatos extrakció három részre osztható. Az első két és fél perce szakasz az extrakciós rendszer egyensúlyi állapotának az elérését mutatja. Az egyensúlyi szakaszban a minta krómtartalmának 35%-a nem kötődött meg a szerves fázisban. Az ezután következő szakasz a rendszer egyensúlyban van, azaz az extrakció során nem változik a szerves fázis kapacitása. Az utolsó harmadik szakaszban egy lassú egyre csökkenő mértékű extrakció látható, melynek az a magyarázata, hogy az extrakció során a szerves fázisban lévő szabad komplexképző koncentrációja annyira lecsökkent, hogy már csak egyre kisebb mértékben képes megkötni a minta krómtartalmát, mint a 2. és 3. görbék esetén. Az 5-7. görbék a vizsgált

időintervallumban már elegendő mennyiségben volt jelen komplexképző, hogy a rendszer egyensúlyának elérése után ne csökkenjen a krómtartalom megkötődésének aránya. A komplexképző koncentrációjának növelésével csökkent a vizes fázis krómtartalma, mely az extrakciós rendszer hatékonyságának növekedésének az oka. Abban az esetben, ha a komplexképző a krómkoncentráció kétszerese (7. görbe) vagy annál nagyobb (1%(m/m)-os oldat), akkor a görbe alig emelkedett és az egyensúly beállta után a vizes fázis jóval kevesebb krómot tartalmazott, mint a korábbi esetekben. A minta krómtartalmának egy részének az áteresztése azonban továbbra is megmaradt, aminek az lehet az oka, hogy a minta áramlása során a króm kis része extrakció nélkül haladt át kloroform cseppek között.

A készülék áteresztése a komplexképző koncentrációján túl függ annak paramétereitől (geometria, fázisarány, keverési, porlasztási sebesség stb.), valamint a komplex stabilitásától, komplexképződés sebességétől [138, 139].

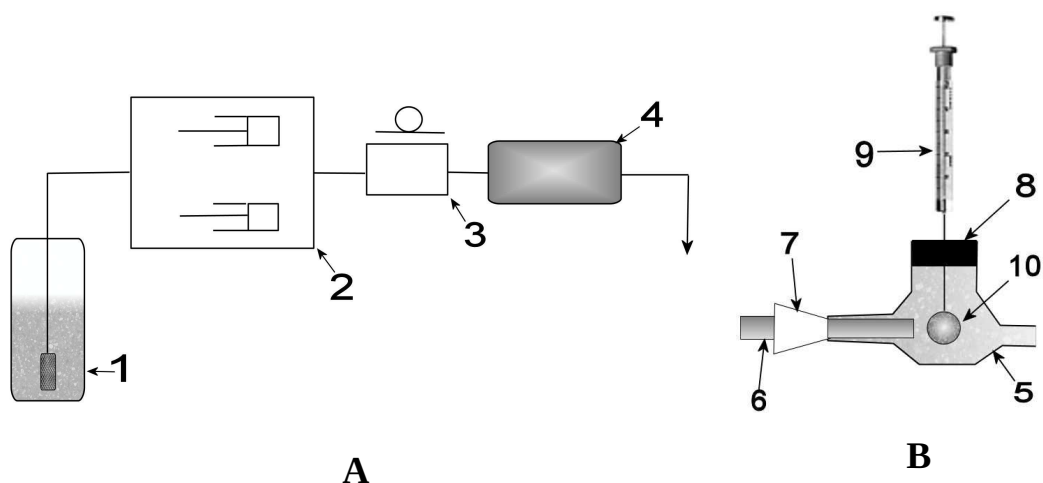
Az készülékben az extrahált króm mennyiségét az 1. és a további görbék által közbezárt terület reprezentálja. Látható, hogy stabil komplexképzőt nagy fölöslegben alkalmazva az extrakció hatásfoka a folyamatos extraháló készülékben igen kedvező, elérte a 96%-ot. Ezt a kedvező hatásfokot a kloroformos fázisból a grafitkemencés atomabszorpciós spektrometriával (GFAAS) történő krómmeghatározás eredményei is alátámasztották. Az extraháló készülék tartályában levő 100 mL Cr(VI) (dikromát) tartalmú oldatnak 2 mL aliquatos kloroformban való extrahálásánál a dúsítás 50-szeres. Ilyen dúsítás mellett a GFAAS meghatározás kimutatási határa krómra 10,0 ng/L (10 ppt)-nek adódott.

Ez a kimutatási képesség a módszert alkalmassá teszi arra, hogy olyan mintákban is meghatározzuk a Cr(VI) formát, amelyben az összes

króm is igen kis koncentrációban van jelen (ivóvíz, felszíni vizek, forrásvizek, esővíz, stb.). Ha a Cr(VI) koncentráció igen kicsi, az extraktoron akár még nagyobb térfogatú minta is átvezethető. Ezzel a króm dúsítását tovább növelhető és a kimutatási határ tovább javítható. A vizsgált rendszerről még elmondható, hogy az aliquat 336 nagy hatásfokkal és gyorsan képez komplexet a Cr(VI)-al. A készülék egyrészt alkalmas a fémionok (így a króm(VI)) folyamatos és nagyarányú dúsítására, valamint az extrakció hatásosságának folyamatos időbeli követésére is.

5.4. Folyamatos egy cseppe mikroextrakció (CFME)

A folyamatos mikroextrakciós rendszer felépítése a 21. ábrán látható, amely egy HPLC pumpából, 1 mL-es mintahurokkal ellátott bemérőcsapból és egy üvegből házilag készített extrakciós cellából áll. A cella térfogata ~0.8 mL. A részegységek összekötését poli-éter-éter-keton (PEEK) csövekkel végeztük. A mikroextrakciós csepp létrehozásához 10 µL-es mikrofecskendőt (Hamilton) használtam, mellyel 3-5 µL térfogatú cseppeket hoztam létre. A létrehozott kloroformcsepp 0,1 mol/L koncentrációjú oxint tartalmazott. A mintaoldat áramlási sebessége 0,3 mL/perc volt.



21. ábra A folyamatos mikroextrakció (A) és az extrakciós cella (B) felépítése 1. oldószertároló, 2. HPLC pumpa, 3. bemérőcsap + mintahurok, 4. extrakciós cella, 5. üvegedény, 6. PEEK cső, 7. tömítés, 8. szeptum, 9. mikrofecskendő, 10. a csepp

Az extrakció végeztével a cseppet visszaszívtam a Hamilton fecskendőbe ezután a 10 μL kloroformos oldatot közvetlenül a grafitkemencébe juttattam és meghatároztam az oldat krómtartalmát. A grafitkemence fűtési programját a következő táblázat mutatja

4. táblázat VARIAN SpectrAA-10 típusú spektrométer grafitkemencés egységének fűtési programja

Szárítási hőmérséklet ($^{\circ}\text{C}$)	85 (felfűtési idő 5s, hőntartás 0s) 95 (felfűtési idő 30s, hőntartás 0s) 120 (felfűtési idő 10s, hőntartás 0s)
Hamvasztási hőmérséklet ($^{\circ}\text{C}$)	1000 (felfűtési idő 10s, hőntartás 10s)
Atomizációs hőmérséklet ($^{\circ}\text{C}$)	2500 (felfűtési idő 1s, hőntartás 5s)
Tisztítási hőmérséklet ($^{\circ}\text{C}$)	2700 (felfűtési idő 2s, hőntartás 0s)
Argon áramlás (L/perc)	3
Injektált térfogat (μL)	10

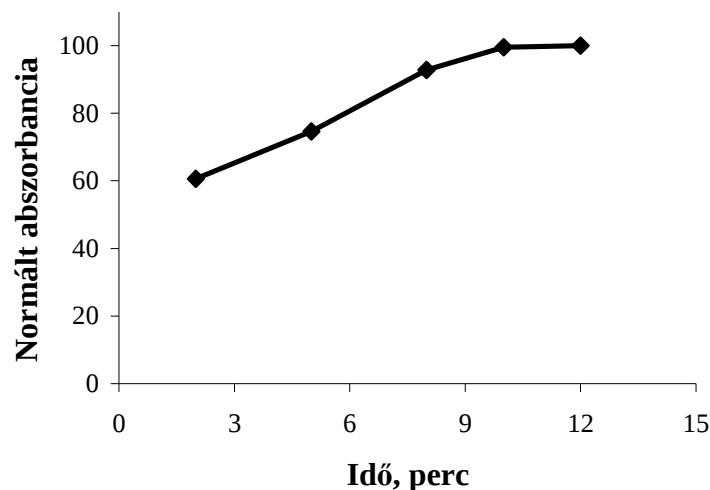
5.4.1. Cr(III) CFME dúsítás oxinnal

Ezt az extrakciós módszert elsőnek a Cr(III) és az oxin komplexképzésével (5.5.5. fejezet) próbáltam ki.

A 21. ábrán 1-es számmal jelölt tartályban volt a mintaoldat és a 8-as pH-t ammónium-hidroxid:ammónium-klorid 1:2 arányú elegyből készült puffer biztosította. A cellában a mikrofecskendő segítségével 0,1 mol/L koncentrációjú oxint tartalmazó kloroformos cseppet képeztem, mely cseppben dúsult a minta Cr(III) tartalma króm(III)-oxin komplex formájában. A fecskendő tartalmát közvetlenül a GFAAS készülék grafitcsövébe injektáltam.

Elsőnek a csepp térfogatának a hatását vizsgáltam 3-5 μL tartományban. Azt tapasztaltam, hogy a csepp méretével lineárisan nő a Hamilton fecskendőben lévő szerves oldószer krómtartalma, mivel a csepp felületének növekedése miatt az extrakció nagyobb hatékonysággal játszódik le. A nagyobb cseppel azonban megnő annak a veszélye, hogy a tőről leszakad a csepp.

Ezt követően az extrakció idejének a hatását vizsgáltam. Különböző ideig áramoltattam a mintaoldatot és mértem a Cr(III) koncentrációjának a változását. Mérési eredményeink a 22. ábrán láthatóak.



22. ábra A Cr(III) abszorbanciák a minta áramoltatási idejének a függvényében. Az eluens áramlási sebessége 0,6 mL/perc, a cseppátmerő 3 μ L volt.

Az jól látszik, hogy az áramlási idő növelésével nő a szerves fázisba a Cr(III)-oxinát koncentrációja. Az ábrán megfigyelhető, hogy a tizedik perc után a szerves fázisban a mért Cr(III) koncentráció állandósul, a csepp telítődik. Valószínűsíthető, hogy a csepp felülete telítődött és nem képes már több Cr(III)-at megkötni. Az általam optimális extrakciós idő 10 percnak adódott.

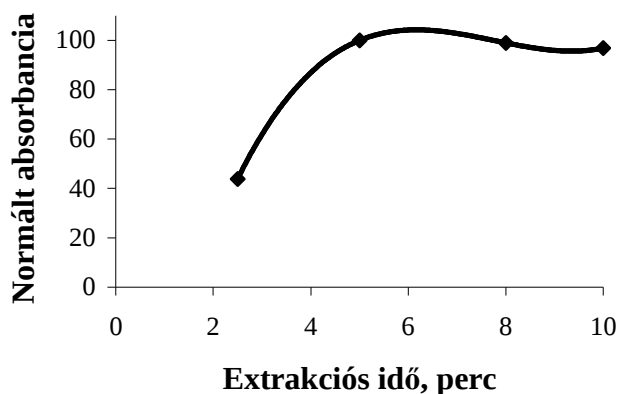
Az így meghatározott cseppmérettel és áramoltatási idővel két kalibrálás görbét vettem fel úgy, hogy az első esetben a mintatartó hőmérséklete 25 °C volt a második esetben 50 °C. Mindkét esetben három különböző Cr(III) koncentrációjú (25, 50, 100 μ g/L) oldatot áramoltattam. A kalibráló egyenesek 0-100 μ g/L tartományban lineárisak voltak. Korábbi tanulmányok alapján [79] a komplex képzés sebességére jó hatással van a hőmérséklet emelése. Az eluens és a minta melegítésének hatására jelentősen nőtt a módszer érzékenysége, ugyanis 25 °C-on a kalibrációs

egyenes egyenlete $y=0,0028x$ és 50 °C-on $y=0,0088x$ -nek adódott. A módszer precizitása jobb volt, mint 10%, a kimutatási határ a melegítéssel 500 ng/L-nek adódott.

5.4.2. Cr(VI) CFME dúsítás tridecil-metil-ammónium-klorid komplexképzővel

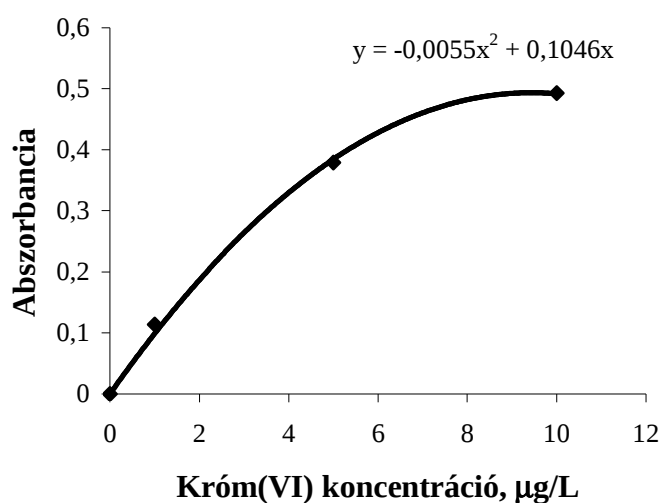
A króm(VI) CFME-vel való dúsítás megvalósítására, olyan ionpár komplex képzőt választottam, mely jól oldódik kloroformban. Erre a célra alkalmas az tridecil-metil-ammónium-klorid (5.5.3. fejezet). A komplexképző előnye az, hogy pH 2-5 között stabil komplexet képez a Cr(VI)-al és ez a komplex csak szerves fázisban oldódik. A komplex képződése gyors és a keletkezett komplex igen jól oldódik kloroformban. Ezáltal a reakció felhasználható a csepptechnikán alapuló krómspeciációra.

Az extrakciót 4-es pH-jú ecetsav-nátriumacetát puffer segítségével végeztem, amelyet az eluens is tartalmazott. A cseppképzésekor a kloroform 2,3 %(m/m) tridecil-metil-ammónium-kloridot tartalmazott.



23. ábra Az extrakciós idő hatása, ahol a minta Cr(VI) koncentrációja 1 µg/L, 3 µL-es csepp és 0,6 mL/perc áramlási sebesség volt.

A 23. ábra alapján megállapítható, hogy a csepp Cr(VI)-al való telítődéséhez elegendő volt 5 perc, ezért további méréseim során 5 perces extrakciós időt használtam. Ezután felvettem a kalibrációs egyenest. 1, 5, 10 µg/L koncentrációjú oldatokkal.



24. ábra A folyamatos egy cseppes mikroextrakció kalibrációs görbéje Cr(VI)-ra
(3 µL-es csepp, 5 perces extrakció, 0,6 mL/perc áramlási sebesség)

A módszer kimutatási határa 50 ng/L és az RSD≈10%. Az időegység alatt átfolyt és a cseppben detektált Cr(VI) mennyiség alapján az extrakció hatásfoka 10%-nak adódott. Azonban, így is szelektíven meghatározható a minta Cr(VI) tartalma. Az alacsony extrakciós hatásfoknak az oka az, hogy az átfolyt mintaoldat nagy része nem érintkezett a cseppel.

5.5. Folyadék-folyadék extrakción alapuló krómspeciációs módszerek

Az irodalmi áttekintés alapján elmondható, hogy manapság is igen fontos új módszerek kidolgozása, a krómformák elválasztása és meghatározása. A krómspeciációs analitikában ismét előtérbe kerültek a különböző extrakciós módszerek, mivel e módszerek segítségével gyorsan és viszonylag kis költségek mellett megoldható a különböző formák elválasztása és dúsítása. E módszerek alapja, hogy a Cr(III)-at vagy Cr(VI)-ot komplex képzéssel szerves oldószerekben oldhatóvá tesszük. Az oldószerek krómtartalmának detektálására az elektrotermikus atomizációs módszert találtam a legalkalmasabbnak. Ezért e fejezettel kapcsolatos kísérleteim célja az volt, hogy különböző folyadék-folyadék extrakciós módszereket adaptáljak grafitkemencés atomabszorpciós módszerrel, ezáltal új off-line kapcsolt módszert dolgozzak ki és megvizsgáljam ezeknek a módszereknek alkalmazhatóságát különböző mintákra.

A folyadék-folyadék extrakcióhoz a mintaoldatok az extrahálószerrel telítve voltak. A fázisok elválasztása után ezek krómtartalmának meghatározására Perkin Elmer gyártmányú AAnalyst 600 longitudinális Zeeman háttérkorrektorral felszerelt grafitkemencés műszert használtam.

A minták teljes krómtartalmának meghatározását szintén GFAAS készülékkel végeztem. Az injektált mennyiség 30 μ L-volt. Az általam használt GFAAS műszer kimutatási határa krómra 440 ng/L-nek adódott. Abban az esetben, amikor a króm mennyisége kevesebb volt, mint 2 μ g/L, dupla becseppentés alkalmaztam, azaz első injektálás után az 5. táblázatban látható szárítási program után történt a második injektálás, majd a további fűtési program.

A vizes fázisú referencia anyagot Dyg és mtsi által [141] leírt módon készítettem a módszer ellenőrzéséhez a referenciaanyagot. A referencia

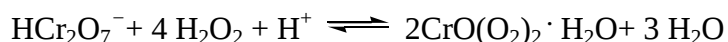
anyagban a krómformák koncentrációja 40,0 µg/L Cr(III) és 10,0 µg/L Cr(VI) volt a 6,4-es pH-jú szénsav pufferben. A referencianyag 100 mL-es műanyag mérőlombikban frissen a mérés előtt készült.

A vízminták az elemzés előtt maximum 1 naposak voltak, és nem savanyítottuk meg, hogy elkerüljük a Cr(VI) redukcióját.

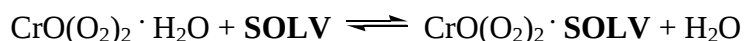
A talajextraktum elkészítéséhez 0,01 mol/L kalcium-klorid oldatot használtam [142], ahol a talaj kalcium-klorid oldat aránya 1 : 10 volt. Az extraktumot 2 órás ultrahangos rázatással állítottam elő. Ezzel a módszerrel sikerült elkerülnöm, azt hogy a Cr(VI) Cr(III)-á redukálódjon.

5.5.1. Cr(VI) folyadék-folyadék extrakciós elválasztása diperoxo-króm képzésével

A módszer alapja az, hogy a Cr(VI) megfelelő körülmények között hidrogén peroxid hatására diperoxo-króm keletkezik. Ezt a reakciót „éter tesztnek” nevezik. A Dickman és Pope [88] által leírt eredmények alapján a következő a diperoxokróm keletkezésének reakcióegyenlete.



Ez az egyensúlyi folyamat az extrakció során a felső nyíl irányában el van tolva, mivel a keletkezett termék a szerves fázisba kerül át az extrakció során. Szerves fázisként (SOLV) főként dietiléter, etil-acetát, izobutil-metil-keeton alkalmazható [94]. Az extrakció egyenlete:

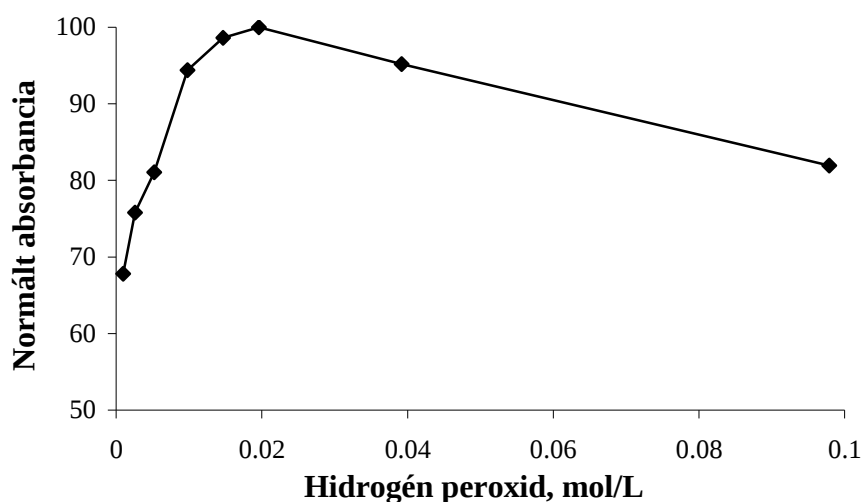


ahol SOLV a szerves fázist jelöli.

5.5.1.1. A módszer optimalizálása

Elővizsgálataink szerint a diperoxo-króm képzésének szempontjából igen fontos a pH, a peroxid koncentrációja, a hőmérséklet. Elsőként a pH optimalizálását végeztem el. Az extrakciónak $\text{pH} = 1,7 \pm 0,1$ optimális. Ezen érték alatt gyorsan, míg fölötte lassabban csökken a mért abszorbancia.

A 25. ábra mutatja a hidrogén-peroxid koncentrációjának hatását, 0,02 mol/L koncentráció alatt gyorsan, míg fölötte lassan csökken a Cr(VI) abszorbanciája. Ez az eredmény hasonló volt, a korábbi munkában leírtakkal [91].



25. ábra A hidrogén peroxid koncentrációjának hatása az extrakcióra.
($T < 10^\circ\text{C}$, $c_{\text{Cr(VI)}} = 10 \mu\text{g/L}$, $\text{pH} = 1,7$)

Az extrakciót nem zavarta az igen nagy feleslegű (1000-szeres) vas, higany, vanádium, titán, nikkel, molibdén [91]. Munkám során különböző mátrixokat megvizsgáltam, mint például a talajextraktum és a természetben előforduló vizek.

Az extrakció során a Cr(VI) komplex 10 °C-ig stabil volt, 25 °C-ig enyhén, míg e fölött gyorsan bomlott. Ez szintén megegyezett a korábbi munkában leírtakkal [91].

Az extrakció során az 1 perces intenzív rázatás elegendőnek bizonyult, hosszabb rázatás nem járt a Cr(VI) abszorbanciájának növekedésével.

A krómforma dúsításának lehetőségét etil-acetát estében vizsgáltam és az ötszörös dúsítás nem járt az extrakció hatásfokának csökkenésével. Vizsgálataim során a vizes fázis Cr(VI) tartalmának közel 90%-át visszanyertem. Ezért az további extrakció során 5:1 (vizes fázis : etil-acetát) dúsítást használtam.

Felhasználható a diperoxo-króm vegyület bomlékonysága a szerves fázisból való eltávolítására is, mivel az optimálistól eltérő körülmények között könnyen redukálódik Cr(III)-á.

A második extrakció (visszarázás) rázatási idejét optimalám, 15 perces ultrahangos rázatás 70 °C-on elegendőnek bizonyult, további rázatás nem járt a Cr(VI) abszorbanciájának növekedésével. A második extrakciónak a hatásfokát 90%-osnak találtam. A GFAAS meghatározást nem zavarta a kálium hidroxid mátrix.

Az extrakciót végrehajtottam más szerves oldószerrel is, melynek során a következő sorrendet állítottam fel az extrakciós hatásfok függvényében: etil-acetát>isobutil-metil-ke-ton>dietiléter.

A GFAAS készülék paraméterei, a fűtésprogramja és az injektált minta mennyisége optimalásra kerültek. A jellemző paraméterek optimalt értékeit 5. táblázat foglalja össze, amely a vizes oldatokra vonatkozik, azonban a szerves oldatoknál elegendő volt feleannyi szárítási idő.

5. táblázat A króm meghatározására alkalmazott Perkin Elmer AAnalyst 600 működésének paraméterei

Szárítási hőmérséklet (°C)	110 (felfűtési idő 1s, hőntartás 30s) 130 (felfűtési idő 15s, hőntartás 30s)
Hamvasztási hőmérséklet (°C)	1500 (felfűtési idő 10s, hőntartás 20s)
Atomizációs hőmérséklet (°C)	2300 (felfűtési idő 0s, hőntartás 5s)
Tisztítási hőmérséklet (°C)	2450 (felfűtési idő 1s, hőntartás 3s)
Argon áramlás (mL/perc)	250
Injektált térfogat (μL)	30

5.5.1.2. A módszer kivitelezése

A munkám során minden edény műanyagból készült. A vízmintákat telítettem etil-acetáttal és 10 °C alá hűtöttem, utána az 5:1 (víz : etil-acetát) dúsítás eléréséhez 6 mL etil-acetáthoz 30 mL vízmintát adtam. Ezután 15 percig a hűtőben tároltam az oldatot, hogy 10 °C alá lehűljön. A hűtés után az oldat pH-ját $1,7 \pm 0,1$ -re 1:1 hígítású kénsavoldattal állítottam be. Ilyen körülmények között a Cr(VI) nem stabil és könnyen Cr(III)-á redukálódik [143], ezért a módszer többi lépéseit minél hamarabb el kell végezni, hogy ne csökkenjen az extrakció hatásfoka.

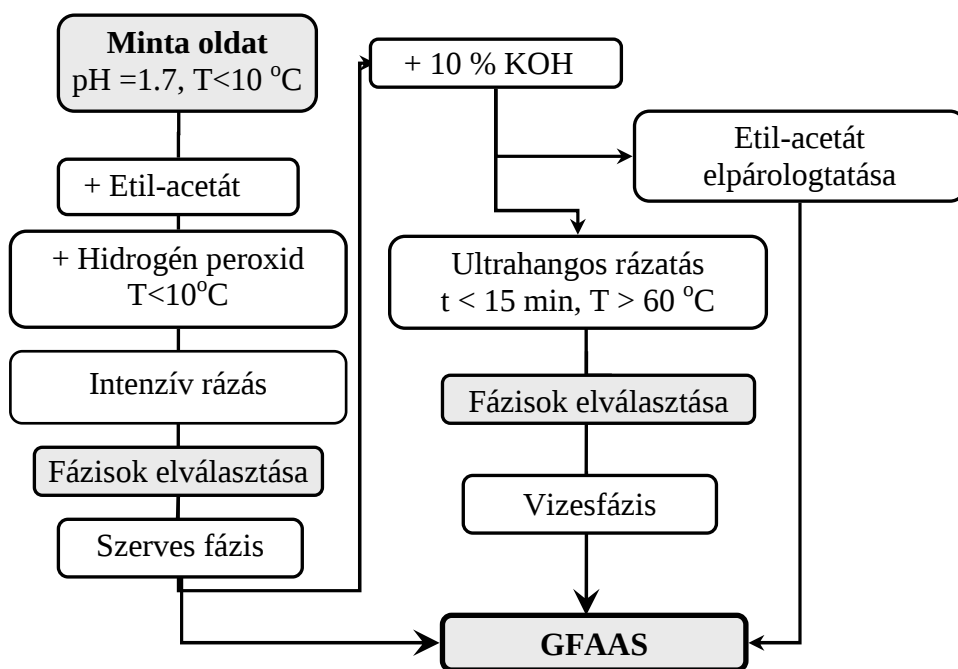
Első extrakció: Az oldatokhoz annyi 30%-os hidrogén peroxid adtam, hogy az oldatban a H_2O_2 0,02 mol/L koncentrációjú legyen. A hidrogén peroxid hozzáadás után azonnal elkezdtem 1 percig erősen rázni, ügyelve arra, hogy az extrakció során a hőmérséklet ne emelkedjen 10 °C fölé. A fázisok szétválasztása után a szerves fázis krómtartalmát GFAAS módszerrel határoztam meg. Abban az esetben, ha további dúsítás volt szükséges, akkor a szerves fázist a következő extrakciós lépésnek vetettem alá.

Második extrakció (visszarázás): Az első extrakció során nyert etil-acetátos fázishoz 1 mL 10%-os kálium hidroxidot adtam, ezután az oldatot

15 percig 70 °C-on ultrahangos fürdőben rázattam és végül 1 percig intenzív mechanikus rázatásnak vettem alá. A fázisok szétválasztása után a vizes fázis krómtartalmát GFAAS módszerrel határoztam meg.

A második extrakciót elvégeztem úgy is, hogy 1 mL 10 % kálium hidroxid hozzáadása után egyszerűen elpárologtattam az etil-acetátos fázist és a maradék vizes fázis krómtartalmát GFAAS módszerrel határoztam meg. E folyamat során a szerves fázis teljes Cr(VI) tartalma a vizes fázisba kerül át. Ez a módszer azonban jóval időigényesebb a hagyományos folyadék extrakciós eljárásoknál.

Az eljárás egyszerűsített sematikus diagramja a 26. ábrán látható.



26. ábra Az eljárás egyszerűsített sematikus diagramja

5.5.1.3. A módszer analitikai paraméterei

A módszer lineáris tartományának, kimutatási határának és a minták Cr(VI)-tartalmának meghatározásához műanyag kémcsőben oldatsorozatot készítettem, ahol a Cr(VI) koncentrációja rendre 0, 1, 2, 3, 4 µg/L volt az első extrakció esetében. A második extrakciónál a koncentrációk rendre 0, 0,25, 0,5, 1, 2 µg/L volt. A kalibrációs tagokkal ugyanúgy jártam el, mint az extrakcióra szánt mintákkal. A két extrakcióval kapott oldat krómtartalmát GFAAS módszerrel határoztam meg és a kapott eredmények alapján két lineáris egyenest kaptam, melyeknek egyenletei: $y=0,0305x$ (1. extrakció), $y=0,1608x$ (2. extrakció). Ezt a kalibrációs módszert használtam folyó-, tenger-, és esővíz minták koncentrációjának meghatározására.

Mivel nagy volt a talajminták teljes krómtartalma, ezért talaj extraktumok esetében a kalibrációs tagok Cr(VI)-ra 0, 5, 10, 25 µg/L koncentrációjúak voltak. A módszer kimutatási határa (3σ) az első extrakcióra 200 ng/L, míg a másodikra 50 ng/L -nek adódott.

A minták Cr(VI) koncentrációjának meghatározásához az összehasonlító kalibrációs módszer mellett standard addíciót is alkalmaztam. A vízmintát 4 műanyag kémcsőbe öntöttem és ismert mennyiségben Cr(VI) tartalmú oldatot adtam hozzájuk. Így +0, +0,25, +0,5, +1 µg/L koncentrációjú oldatokat kaptam, amelyekre szintén a korábban leírt módszert alkalmaztam.

A módszer pontosságának vizsgálata során az eredmények egyeztek a házi referencia anyagban található króm(VI) tartalmával (10,00 µg/L és RSD%=1,01).

5.5.1.4. A módszer alkalmazása minták elemzésére

A kidolgozott módszert először ivóvíz, folyó, tenger és esővíz Cr(VI) meghatározására használtam. A három párhuzamosan elvégzett extrakció esetén a módszer precizitása jobb volt, mint 3%.

6. táblázat A vízminták teljes és a módszer által meghatározott Cr(VI) tartalmának eredménye

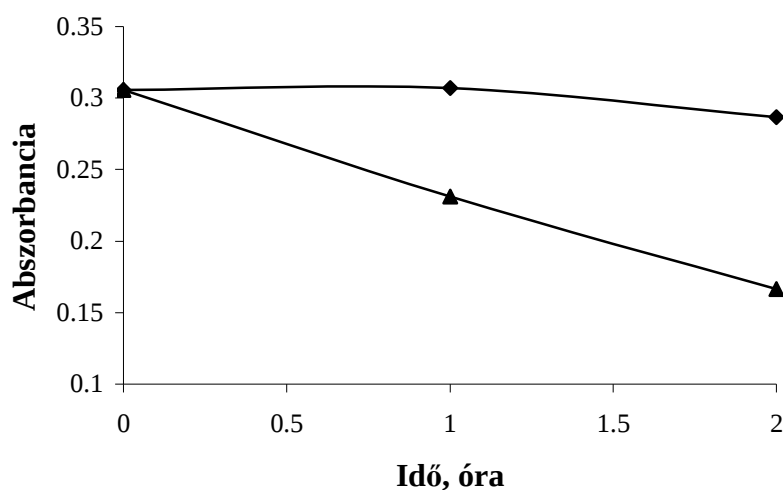
Minták	Cr(VI) [µg/L]	RSD [%]	Összes Cr [µg/L]	RSD [%]
Gyöngyös folyó	0,895	1,3	7,03	0,7
Répcse folyó	0,154	2,7	0,93	1,4
Tisza folyó	0,712	1,6	1,90	1,1
Adria tenger	0,086	5,5	0,50	1,9
Égei tenger	0,087	5,9	0,37	2,1
Csapvíz, Debrecen	0,278	2,0	0,50	2,0
Esővíz (nyár)	1,380	1,3	2,21	1,1

A vízminták analízisének eredményei a 6. táblázatban adtam meg. Az összehasonlító kalibrációs és a standard addíció módszerrel kapott Cr(VI) eredmények között nem volt jelentős eltérés. A kidolgozott módszert alkalmasnak találtam a vízminták analízisére, mivel a kapott eredmények hasonlóak voltak az irodalomban fellelhető eredményekkel, a tengervizek Cr(VI) tartalmával [144].

A 2005 nyarán vett esővízben a Cr(III) és Cr(VI) eloszlásának aránya megközelítőleg 1:1 volt, mely arány megfelel az átlagnak [145].

A kidolgozott módszerrel talajextraktumok analízisét is kipróbáltam. Króm(VI)-tal szennyezett talajminta hiányában a módszer optimálását ismert mennyiségű Cr(VI) hozzáadásával szennyezett talajextraktummal végeztem. Először a króm(VI) stabilitását vizsgáltam a talajextraktum mátrixban. A talajextraktum pH-ja 4,4 volt. Első esetben az extraktum pH-

ját 1,7 csak közvetlenül a Cr(VI)-extrakció előtt állítottam be, míg a második esetben a talajextraktum elkészítése után állítottam be a pH-ját 1,7-re. A Cr(VI) stabilitását a talajextraktumban 0, 1 és 2 óra elteltével a 27. ábrán ábrázoltam.



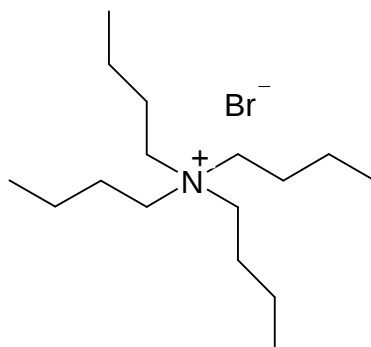
27. ábra A Cr(VI) stabilitásának vizsgálata talajextraktum mátrixban 10 °C-on, -♦- pH=4,4-en, illetve -▲- pH=1,7-en. ($c_{\text{Cr(VI)}} = 10 \mu\text{g/L}$)

A 27. ábra azt mutatja, hogy a $\text{pH} \approx 4$, a Cr(VI) koncentrációja nem változott a talajextraktum mátrixban. Második esetben a Cr(VI) koncentrációja az előzőleg $\text{pH}=1,7$ -re beállított oldatban (a talajextraktum elkészítése után) az idő függvényben csökkent, mivel a Cr(VI) idővel Cr(III)-á redukálódott, mivel ezen körülmények között ez a krómforma a stabilabb [143].

A talajextraktumhoz annyi Cr(VI)-tartalmú oldatot adtam, hogy annak koncentrációja $10 \mu\text{g/L}$ legyen. A hozzáadott Cr(VI)-nak sikerült 100%-át visszanyerni ($\text{RSD} < 3\%$). A talajextraktumokra a módszer kimutatási határa $9,5 \text{ ng/g}$ adódott.

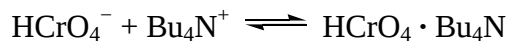
5.5.2. Cr(III) és Cr(VI) elválasztása tetrabutil-ammónium-bromid segítségével

Az általam kidolgozott módszer lényege, hogy megfelelő körülmények között a Cr(VI) ionpár komplexvegyületet képez a tetrabutil-ammónium-bromiddal (TBA-Br). Ez a vegyület izobutil-metil ketonban jól oldódik és jól átrázható a szerves fázisba. Az extrakció után a szerves fázis krómtartalmát GFAAS módszerrel detektáltam. A vizes fázisban maradó Cr(III)-at, valamint a minta teljes krómtartalmát szintén GFAAS módszerrel határoztam meg.



28. ábra A tetrabutil-ammónium-bromid só szerkezeti képlete

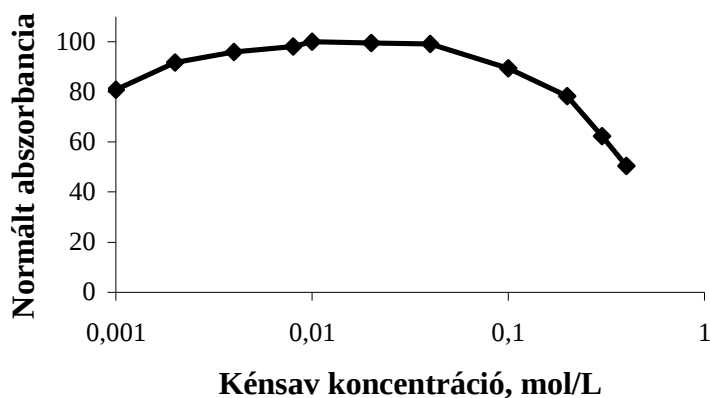
Az ionpár képződése az alábbi egyenlettel írható le.



5.5.2.1. A módszer optimalizálása

Meghatároztam az extrakció optimális körülményeit: a komplexképző, a kénsav koncentrációját; a pH-t, a hőmérsékletet, az extrakció időtartamát, valamint a keletkezett ionpár komplex stabilitását. Kísérletem során alkalmazott GFAAS fűtési program megegyezett az 5.5.1. pontban tárgyalt módszerével.

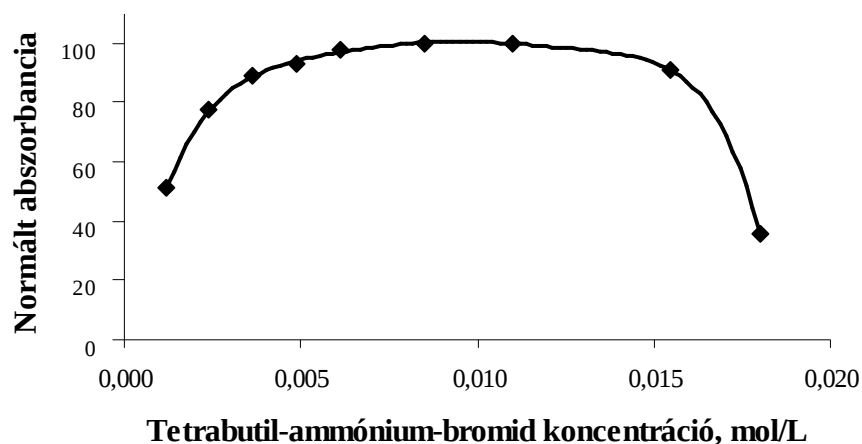
A komplexképzés ugyan semleges pH-n is végbement, de az extrakció hatékonysága növelése érdekében azonban szükséges volt a megfelelő pH biztosítása. Erre a célra kénsavat használtam, melynek hatását a folyadék-folyadékra a 29. ábra mutatja be. A 0,02 mol/L-nál nagyobb kénsav koncentrációnál az abszorbancia fokozatosan csökkeni kezdett 0,1 mol/L-ig. Ennél nagyobb koncentrációnál már jelentősen csökken a minta abszorbanciája. Ennek magyarázata, hogy a Cr(VI) valószínűleg részben Cr(III)-á redukálódott a szerves fázisban, illetve az ionpár komplexképzésnél előnyös HCrO_4^- forma koncentrációja is jelentősen csökkent a vizes fázisban [146].



29. ábra A kénsav koncentráció hatása a króm(VI) folyadék-folyadék extrakciós elválasztására ($c_{\text{Cr(VI)}} = 10 \mu\text{g/L}$, $c_{\text{TBA}} = 9,8 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, 1 perc rázatás, 10 perc várakozás)

A mintaoldatban a minimálisan szükséges kénsav koncentráció 0,01 mol/L-nek adódott.

A TBA koncentrációjának változtatása során a abszorbancia maximum görbe szerint változott. A komplexképző optimális koncentrációja 0,0098 mol/L-nek adódott. 0,015 mol/L-es TBA koncentráció felett az abszorbancia csökkent (30. ábra), amit azzal lehet magyarázni, hogy a hamvasztási folyamat alatt a túl sok szerves anyag miatt a valószínűleg a Cr(VI) egy része a hamvasztási és az atomizációs periódusban a füsttel távozik a grafitkemencéből. Továbbá az atomizálás során a műszer nem volt képes stabil háttérrel mérni (BOC changed during atomization), mely lerontja műszer érzékenységét is.



30. ábra A Tetraethylammonium-bromide koncentrációjának optimalizálása ($c_{\text{Cr(VI)}} = 10 \mu\text{g/L}$, $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,01 \text{ mol/L}$, 1 perc rázatás, 10 perc várakozás)

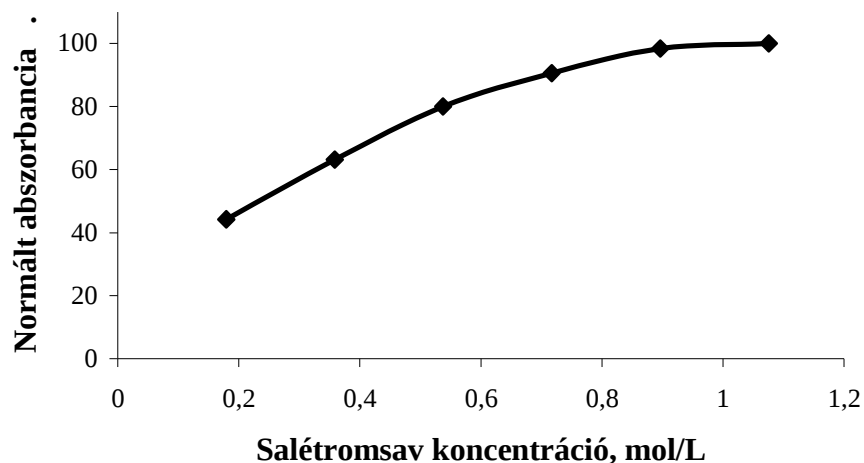
Következő lépésként az intenzív rázás után és a fázisok szétválasztása előtti minimális várakozási időt határoztam meg. Eredményképpen az azonos koncentrációjú mintaoldatok abszorbanciája az

első 10 percben fokozatosan nőtt, mely azután már nem változott. Ez azzal magyarázható, hogy a komplex képződéséhez és elsősorban a fázisok tökéletes szétválásához minimum 10 perc szükséges az általam alkalmazott körülmények között. 10 perctől 1 órás várakozási idő időintervallumban nem volt számottevő változás, sőt a 24 óra várakozási idő sem volt jelentős hatással az extrakcióra, így elmondható, hogy a kialakult komplex 24 óra elteltével is stabilis.

Az ionpár képzésre a hőmérséklet emelése és csökkentése volt számottevő hatással.

A dúsítás lehetőségének vizsgálata során a vizes és szerves fázis aránya 1:1-től 20:1-ig terjed, azaz rendre növeltem a vizes fázis térfogatát, míg a szerves fázis térfogatát nem változtattam. Minden esetben a vizes fázis 75 ng Cr(VI)-ot tartalmazott. Az extrakciókat elvégezve dúsítás nélkül és a 10-szoros dúsítás is közel azonos abszorbancia értéket adott. Ettől nagyobb arányú dúsítás már nem volt hatékonyan megvalósítható. Ez alapján 10-szoros dúsítás is megvalósítható az extrakcióval. A szerves és a vizes fázis krómtartalmának meghatározása során kapott eredmények alapján az extrakció hatásfoka jobb volt, mint 80%.

További dúsítás céljából megvizsgáltam a szerves fázis krómtartalmának vizes fázisba való visszarázásának lehetőségét is. Az ionpár komplex szétbontásához erősen savas közeget kell biztosítani, ehhez a művelethez nagy tisztaságú salétromsav oldatot használtam. Ezt az oldatot adtam a már előzőleg elválasztott IBMK-ban lévő króm(VI)-TBA-hoz. Ezzel sikerült a minta Cr(VI) tartalmát vizes fázisba juttatni. Ezután a minimálisan szükséges savkoncentrációt határoztam meg, mely 0,9 mol/L-nek adódott.



31.ábra A nagytisztaságú salétromsav hatása a visszarázásra
($c_{Cr(VI)} = 10 \mu\text{g/L}$, a szerves és vizes fázis aránya 5:1)

A visszarázás a salétromsav oldat hozzáadásával 1 perces rázatás után 100%-os hatásfokkal végbement, ezért további optimalizálást nem igényelt a módszer. A visszarázással tovább javítható a módszer kimutatási határa, továbbá nem kell viszonylag illékony oldószerrel elvégezni a krómmeghatározást, ami könnyebb kezelhetőséget jelent. A visszarázással együtt a módszerrel 50-szeres dúsítást is elértem.

A minták elemzése során a következő eljárást alkalmaztam: Műanyag kémcsőben 3,5 mL mintaoldathoz 0,25 mL 0,2 mol/L kénsavoldatot és 0,8 mL 2%-os TBA oldatot adtam és kiegészítettem 5 mL-re desztillált vízzel. Ezután 5 mL IBMK-t adtam, az 1 perces intenzív rázatás után 10 percet vártam a fázisok elválasztásával, majd a szerves fázis krómtartalmát a GFAAS készülékkel határoztam meg. Szükség esetén használtam visszarázást (5-szörös dúsítás) is, melynek során a fent említett extrakció után 4 mL szerves fázishoz 0,8 mL desztillált vizet és mikropipettával 0,5 μL 65%-os nagytisztaságú salétromsavat adtam. Az 1

perces rázatás után a vizes fázis krómtartalmát GFAAS módszerrel elemeztem.

5.5.2.2. A módszer analitikai jellemzői

Megvizsgáltam a vízmintákban előforduló ionok zavaró hatását. Azt tapasztaltam, hogy az alábbi ionok: Cr(III), Mn(II), Fe(III), Al(III), Mg(II), Pb(II), Cd(II), Hg(II) és Cu(II) ionok 1:1000-hez arányban sincsenek zavaró hatással a Cr(VI) meghatározásra, mivel nem képesek ionpárt képezni a TBA-val. Az As(III) és As(V) sem zavart 1: 1000, mivel az extrakciónál alkalmazott körülmények között nem képzett számottevő mértékben ionpár komplexet a TBA-val.

Az extrakciót végrehajtva dúsítás nélkül 1, 5, 10, 20, 40 µg/L Cr(VI) koncentrációjú oldatokkal az $y=0,0099x$ egyenletű egyenest kaptam, melynek regressziós koeficiense 0,9982-nek adódott. Ezek alapján a kalibráló sorozat 0-40 µg/L tartományban lineáris. A módszer kimutatási határa dúsítás nélkül 600 ng/L.

A visszarázást (5x dúsítás) 1, 5, 10, 20 és 40 µg/L Cr(VI) koncentrációjú oldatokkal elvégezve az $y=0,0286x$ egyenletű egyenest kaptam, regressziós koeficiense 0,9977-nek adódott. Ezek alapján a módszer linearitása 0-40 µg/L. A kimutatási határ 126 ng/L-nek adódott. A módszer precizitása jobb volt mint 3%. Ha az első extrakció során 10-szeres dúsítás alkalmaztam, akkor 60 ng/L-re a 2. extrakció után 13 ng/L-re javultnak a kimutatási határok.

A módszer pontosságának vizsgálatához az 5.5. pontban leírt házilag frissen készített standard oldatot használtam. Az oldat 40 µg/L Cr(III)-at és

10 µg/L Cr(VI)-ot tartalmazott, azaz az összes króm mennyisége 50 µg/L volt.

7. táblázat A standard oldatra kapott mérési eredmények

Minta	Cr(VI)			Összes króm		
	Koncent- ráció [µg/L]	RSD [%]	Vissza- nyerés [%]	Koncent- ráció [µg/L]	RSD [%]	Vissza- nyerés [%]
Standard 1	10,60	2,89	106	48,78	1,77	98
Standard 2	11,12	2,84	111	50,51	1,62	101
Standard 3	10,45	2,98	104	48,93	1,59	98

5.5.2.3. A módszer alkalmazása felszín alatti vizekre

A Cr(VI) mobilitásának következtében könnyen bejut a talaj- és rétegvizekben. Ezért ezeknek a vizeknek krómtartalma információt szolgáltat a terület szennyezetségi állapotáról is. A vízminták Hajdú-Bihar megyében található Nagyhegyes község területéről származnak. A vizsgált minták felszín alatti vizek, fúrt kutak vizei. A mintákat tartósítás nélkül a mintavétel másnapján elemeztem, mivel a tartósítással a vízben lévő króm(VI) a tartósításra használt sav hatására króm(III)-má redukálódhat.

8. táblázat Vízminták króm(VI) tartalma folyadék-folyadék extrakciós módszerrel és az összes króm koncentrációk közvetlen GFAAS méréssel történő meghatározása

	Cr(VI) [$\mu\text{g/L}$]	RSD [%]	összCr [$\mu\text{g/L}$]	RSD [%]
1	<u>31,94</u>	2,7	<u>35,66</u>	2,6
2	<u>29,66</u>	1,9	<u>36,89</u>	1,6
3	8,58	2,5	16,71	2,2
4	3,06	3,1	16,01	2,8
5	4,58	3,8	10,25	3,7
6	4,31	2,3	17,11	3,6
7	3,63	2,2	9,84	2,6

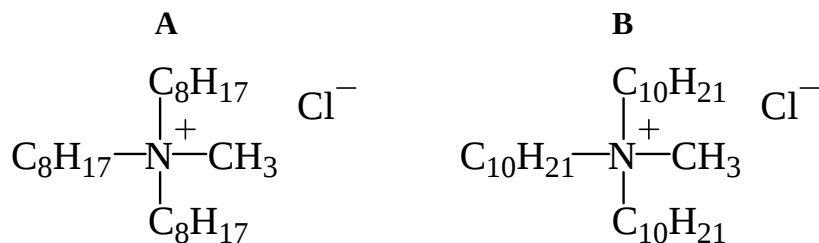
Az 1. és 2. minták kiugróan magas Cr(VI) tatalommal rendelkeztek. Fél év elteltével ezen kutak vizének Cr(VI) tartalmát ismét meghatároztam, hogy azóta történt-e valami változás. Azt tapasztaltam, hogy nem történt számottevő változás. Ennek egyik oka lehet, hogy a közelben valamilyen lokális krómforrás van, vagy a víz kinyeréséhez használt rendszer (szivattyú) szennyezi a vizet. Az újabb mérések esetében, már visszarázást is alkalmaztam, mely egyúttal a visszarázás megbízhatóságát is sikerült alátámasztanom.

9. táblázat Vízminták króm(VI) tartalma folyadék-folyadék extrakciós visszarázás módszerrel és az összes króm koncentrációk közvetlen GFAAS méréssel történő meghatározása

	Cr(VI) [$\mu\text{g/L}$]	RSD [%]	összCr [$\mu\text{g/L}$]	RSD [%]
1	<u>32,18</u>	1,9	<u>36,55</u>	1,8
2	<u>30,30</u>	1,7	<u>38,96</u>	1,6
3	8,75	2,4	16,99	2,1
4	2,99	2,9	15,78	2,5
5	4,99	2,9	9,89	2,9
6	4,25	3,1	15,11	2,6
7	3,51	2,3	8,94	2,2

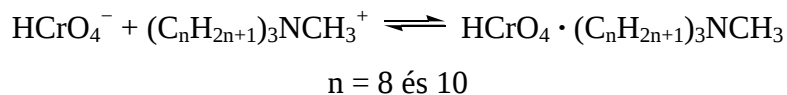
5.5.3. Cr(VI) elválasztása hosszú szénláncú kvaterner ammónium sóval

Az 5.3. és 5.4.2. fejezetekben említésre került hosszú szénláncú kvaterner ammónium sók alkalmazható hagyományos folyadék-folyadék extrakcióra is. Ezeket a vegyületeket az extrakció mellett, elterjedten használják még fázistranszfer katalíziseknél [147]. Ezek a vegyületek tiszta állapotukban viszkózus folyadékok, ami szerves oldószerekben feloldhatóak.



32. ábra A trioktil-metil-ammónium-klorid (**A**) és a tridecil-metil-ammónium-klorid (**B**) szerkezeti képlete

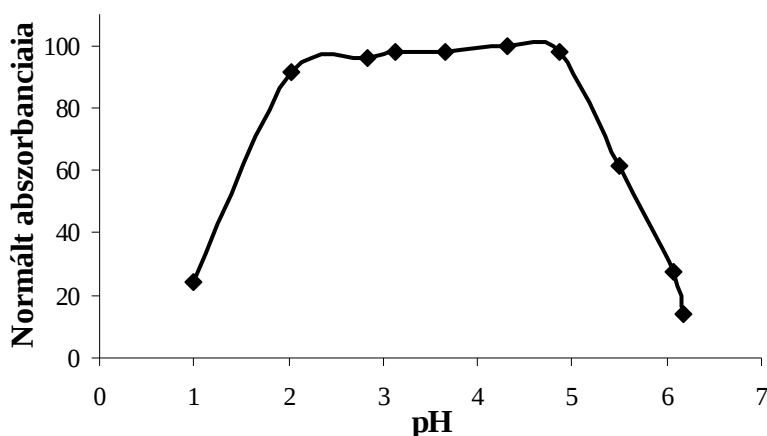
A trioktil-metil-ammónium-klorid (aliquat 336) és a tridecil-metil-ammónium-klorid (TDMA) hasonló kémiai és fizikai tulajdonságaik vannak. A rövid (TBA) és a hosszú (aliquat 336 és TDMA) szénláncú kvaterner ammónium sók egyaránt ionpárt képeznek a Cr(VI)-al. Az aliquat 336 és a TDMA komplex képzése a Cr(VI)-al az alábbi egyenlettel írható le:



5.5.3.1. A módszer optimalizálása

Elsőnek TDMA komplexképzővel végeztem el a vizsgálatokat. Az 5.4.2.-es fejezetben alkalmazott 1% (m/m)-os TDMA koncentrációja itt is optimálisnak találtam. Továbbá a korábbi fejezetekben leírt módszerekben elengedhetetlen volt a víznél nehezebb szerves oldószer (kloroform) használata. A kloroform mellett kipróbáltam az IBMK-t és toluolt is és ezek közül az extrakció szempontjából a leghatékonyabbnak a kloroformot találtam. A toluol esetben azonban nem kaptam értékelhető eredményt, mivel zavarossá vált az oldat és lehetetlenné tette a fázisok szétválasztását.

Az extrakció pH-függését vizsgálva kloroformra és IBMK-ra az optimális tartomány pH=2-5 (33. ábra). A megfelelő pH beállításához 0,2 mol/L ecetsavból, 0,2 mol/L foszforsavból, 0,2 mol/L bórsavból és 0,2 mol/L NaOH törzsoldatokból készült puffert használtam. Mindkét oldószerre hasonló eredményeket kaptam. E pH tartományban a króm HCr_2O_7^- formában van jelen, amely az ionpár képzéshez előnyös. A továbbiakban 4-es pH-t használtam az extrakció végrehajtására.



33. ábra A pH hatása a króm extrakciójára IBMK-ban ($c_{\text{TDMA}} = 1 \text{ \% (m/m)}$, 30 másodperces rázatás, $c_{\text{Cr(VI)}} = 25 \text{ }\mu\text{g/L}$)

Az optimális rázatási időt 30 másodpercnek találtam. Az optimalizáció után következő eljárást alkalmaztam: 2 mL mintához 1 mL puffert és 2 mL 1 %(m/m)-os kloroformos TDMA oldat adtam, majd elvégeztem az extrakciót.

A dúsítás lehetőségének vizsgálatát az 5.5.2.2.-es fejezetben leírtakhoz hasonlóan végeztem el. Az extrakciókat elvégezve dúsítás nélkül és a vizes fázis 10 szerezére növelve is közel azonos abszorbancia értéket adott, mivel a Cr(VI) anyagmennyisége rögzítve volt a vizsgálatok alatt. Ettől nagyobb arányú dúsítást már nem sikerült hatékonyan megvalósítanom. Dúsítás esetén a fázisok tökéletes és gyors szétválása érdekében a vizes fázishoz 0,1 g analitikai tisztaságú NaCl-ot adtam. Az extrakciót elvégeztem aliquat 336-al is és azt tapasztaltam, hogy az extrakció során nem volt számottevő különbség a TDMA-hoz képest. Ezzel a módszerrel 10-szeres dúsítást értem el szemben az 5.3. leírt folyamatos extraháló berendezéssel, ahol 50 szerez dúsítás is elérhető volt. Az extrakció határfoka az optimált körülmények között kloroformban 98 % és IBMK-ben 83% adódott, mely közel azonos a folyamatos extraháló eszközzel kapott eredménnyel.

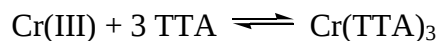
5.5.3.2. A módszer analitikai jellemzői

Elsősorban olyan ionokat vizsgáltam, melyek képesek az aliquat-336-tal ionpárt képezni [148] és a vízmintákban is előfordulhat. Ezért a Cr(III) mellett a Mo(VI), As(III) és As(V) zavaró ionok hatását vizsgáltam. Azt tapasztaltam, hogy a Cr(III) 1:1000, az As(III) 1:100, As(V) 1:25 és a Mo(VI) már 1:1 arányban zavarta a Cr(VI) meghatározását.

Az extrakciót végrehajtva dúsítás nélkül 1, 5, 10, 20, 40 µg/L Cr(VI) koncentrációjú oldatokkal az $y=0,0108x$ egyenletű egyenest kaptam, melynek regressziós koefficiense 0,9957-nek adódott. Ezek alapján 0-40 µg/L tartományban lineáris. A módszer kimutatási határa 380 ng/L (dúsítás nélkül). Tízseres dúsítás alkalmazásával a módszer kimutatási határ 38 ng/L-nek adódott.

5.5.4. Cr(III) elválasztása 2-teonil-triflouro-acetonnal (TTA)

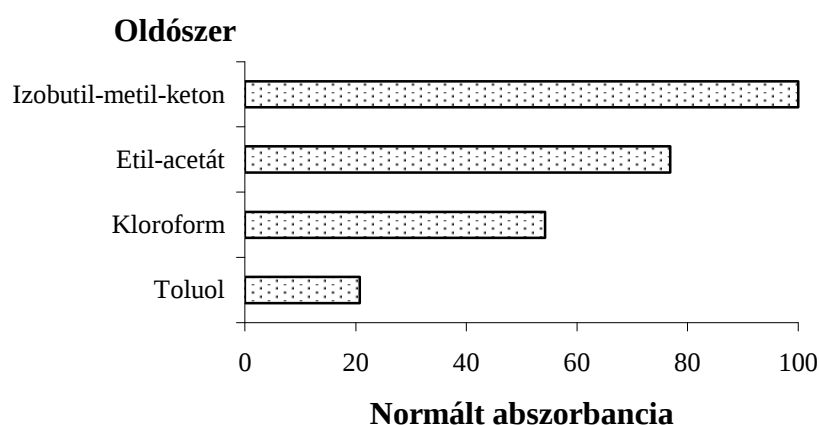
Az ismeretes, hogy a 2-teonil-triflouro-aceton a Cr(III)-al kelát komplex vegyületet képez. A komplexképző és a vele alkotott komplex vízben nem, csak szerves oldószerekben és ezek vízzel alkotott elegyében oldódik [79]. Felhasználva ezt a tényt, olyan szerves oldószereket választottam, amelyek nem elegyíthetők a vízzel, ezáltal megvalósítható a folyadék-folyadék extrakció. A komplex képzés egyenlete:



5.5.4.1. A módszer optimalálása

A két krómforma hatékony elválasztásához fontos a megfelelő szerves oldószer kiválasztása. Ennek érdekében négy különböző oldószert (toluol, etil-acetát, kloroform és izobutil-metil-ke-ton) is kipróbáltam, s az eredmények alapján, melyeket a 34. ábrában foglaltam össze, az izobutil-metil-ke-ton bizonyult a legalkalmasabbnak, mivel ez esetén kaptam a legnagyobb abszorbancia értéket a szerves fázisra, valamint a vizes fázisra ebben az esetben kaptam a legkisebb értéket. A toluol bizonyult erre a célra a legrosszabbnak, mivel ebben az esetben a vizes fázisban nagyobb

abszorbancia érték volt, mint a szerves fázisban. Ennek az lehet a magyarázata, hogy a kialakuló komplex ezen az oldószerek közül az IBMK-ban oldódik a legjobban. A továbbiakban az IBMK oldószerre optimáltam a módszert.



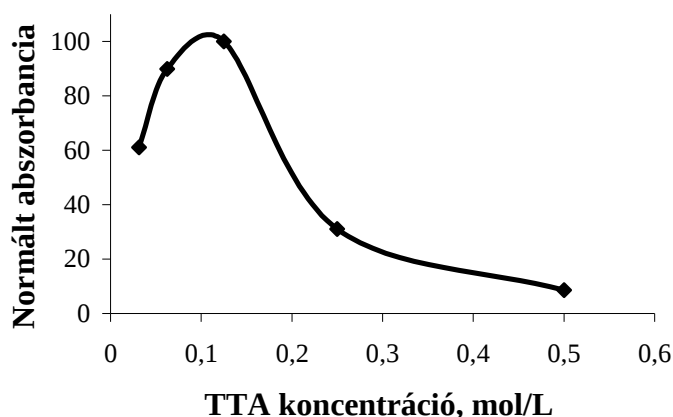
34. ábra Az oldószerhatás tanulmányozása TTA komplexképző esetén
($C_{Cr(III)} = 25 \mu\text{g/L}$, $c_{TTA} = 0,15 \text{ mol/L}$, $\text{pH} = 5,5$)

Az 5.2.-es fejezetben tárgyalt Cr(III)-TTA komplex illékony, ezért a szerves fázis krómtartalmának meghatározásánál optimálni kellett a grafitkemence felfűtési programját. A legfőbb cél az volt, hogy elkerüljem a króm idő előtti párolgását, ezért viszonylag rövid hamvasztási periódust használtam. Az optimált fűtési programot a 10. táblázatban foglaltam össze.

10. táblázat A felhasznált fűtési program Cr-TTA komplexhez

Száritási hőmérséklet (°C)	100 (felfűtési idő 30 s, hőntartás 0 s) 160 (felfűtési idő 10 s, hőntartás 30 s)
Hamvasztási hőmérséklet (°C)	1600 (felfűtési idő 1 s, hőntartás 5 s)
Atomizációs hőmérséklet (°C)	2300 (felfűtési idő 0 s, hőntartás 5 s)
Tisztítási hőmérséklet (°C)	2450 (felfűtési idő 1 s, hőntartás 4 s)
Argon áramlás (mL/perc)	250
Injektált térfogat (μL)	30

Következő lépésként a TTA koncentrációját optimalám, öt különböző koncentrációjú TTA oldattal elvégeztem az 5.4.1. fejezetben már leírt eljárást és az így nyert Cr(III)–at tartalmazó szerves fázisban mértem az abszorbanciát. A mérés eredményeit a 35. ábra mutatja.



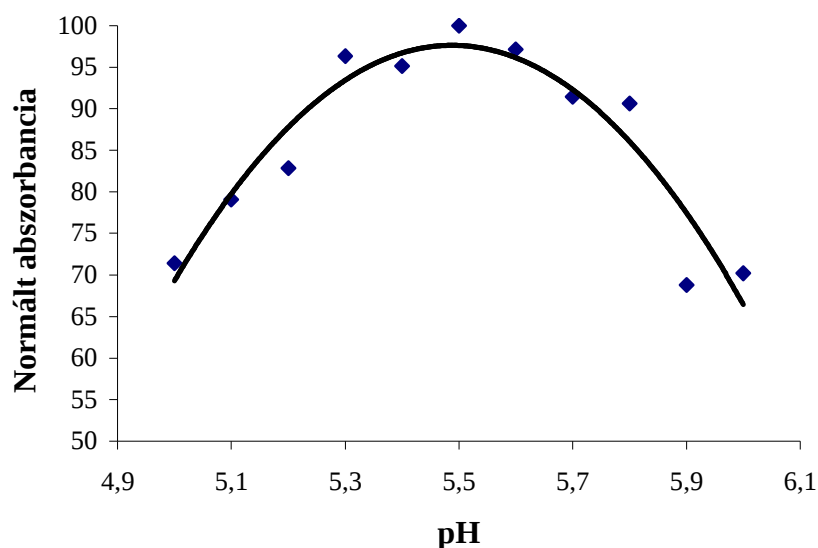
35. ábra. A TTA koncentráció függvényében ábrázolt abszorbania értékek ($C_{\text{Cr(III)}} = 25 \mu\text{g/L}$, $\text{pH} = 5,5$)

A várt telítési görbe helyett egy maximum görbét kaptam, ami azzal magyarázható, hogy a túl sok szerves anyag hatására a hamvasztási szakaszban a króm egy része távozik a grafitküvetből. Ezt alátámasztja, hogy a hamvasztás során 0,5 mol/L TTA koncentráció esetén nagy mennyiségű füst távozott a grafitcsőből. Az optimális TTA koncentráció a 35. ábra alapján 0,15 mol/L-nek adódott.

Az extrakció szempontjából fontos szerepet tölt be a megfelelő pH, hiszen a komplex képződésre és annak oldódására hatással van, ezért elvégeztem ennek az optimalizálását is. Korábbi munkák alapján [121] a minta mennyiségéhez képest dupla mennyiségben volt jelen a puffer. A szerves fázis 2 mL fémionokat tartalmazó mintát és a pH beállításához szükséges 4

mL ecetsav-nátriumacetát puffert tartalmazott. A szerves fázis természetesen izobutil-metil-keton volt.

Az elválasztásnál 0,2 mol/L ecetsav és 0,2 mol/L nátrium-acetát oldatok megfelelő arányú elegyét használtam a puffer pH-jának beállítására. A különböző pH-n végzett extrakcióból nyert szerves fázis krómtartalmát a fázisok elválasztása után GFAAS módszerrel határoztam meg. Az eredményeket a 36. ábrán összegeztem.

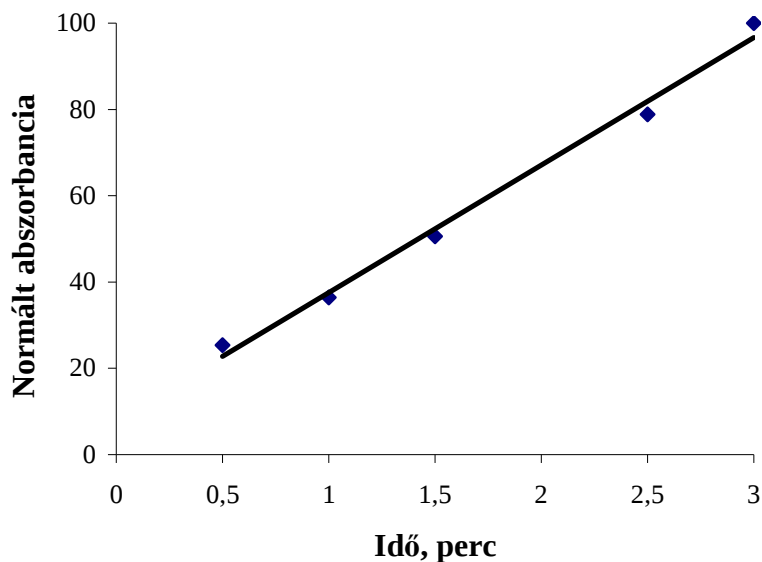


36. ábra A pH függvényében ábrázolt normált abszorbancia értékek
($C_{Cr(III)} = 25 \mu\text{g/L}$, $C_{TTA} = 0,15 \text{ mol/L}$)

A digram alapján a maximális abszorbancia pH 5,5-nél volt, ezért a továbbiakban ezt a pH értéket alkalmaztam az extrakció során.

Mivel a króm kelát képzése nem olyan gyors, mint az ionpár komplexek keletkezése, ezért tanulmányoztam a mechanikai és az ultrahangos rázatás hatását az extrakcióra. Először a mechanikai rázatás idejének az elválasztásra és a komplexképződésre gyakorolt hatását

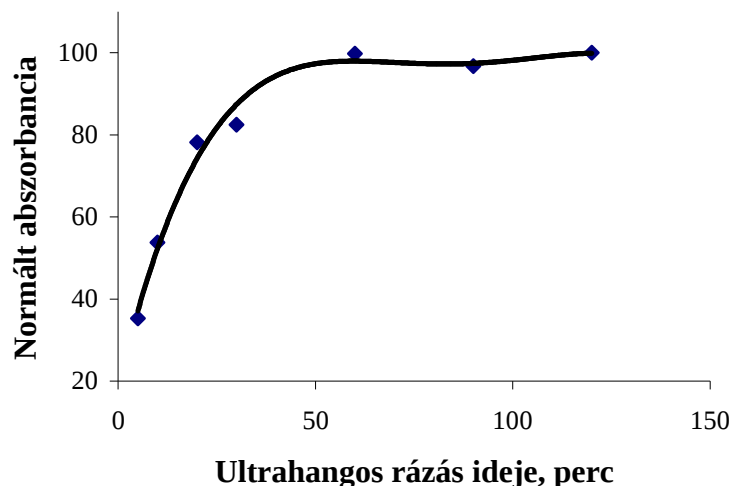
vizsgáltam, úgy hogy a mintákat különböző ideig rázattam. A mért eredményeket a 37. ábrán ábrázoltam.



37. ábra A mechanikai rázatás idejének függvényében ábrázolt abszorbanca értékek. ($c_{\text{Cr(III)}} = 25 \mu\text{g/L}$, $c_{\text{TTA}} = 0,15 \text{ mol/L}$, $\text{pH} = 5,5$)

A diagramból látszik, hogy a várt módon a rázatás idejével lineárisan nő a mért abszorbanca. A mechanikus rázatási idő további növelésével a munkát végző ember keze és a kémcsőrázó nagy igénybevételnek lenne kitéve, ezért a mechanikus rázatás idejét 30 másodpercben maximáltam.

Nagyobb hatásfokot értem el, ha nemcsak mechanikai, hanem ultrahangos rázatást is alkalmaztam, 30 másodperben mechanikai rázatás után elvégeztem az ultrahangos rázatást. Az ultrahangos rázatás idejének az hatását ábrázoltam a 38. ábrán.



38. ábra Az ultrahangos rázás idejének függvényében ábrázolt abszorbania értékek ($c_{\text{Cr(III)}} = 25 \mu\text{g/L}$, $c_{\text{TTA}} = 0,1 \text{ mol/L}$, $\text{pH} = 5,5$ és 30 másodperc mechanikus rázás)

Látható, hogy az 1 óránál hosszabb ultrahangos rázás nem javította az extrakció hatásfokát. Az ultrahangos rázás ideje túlságosan hosszúnak ítéltém, ezért megvizsgáltam a hőmérséklet emelésének hatását is, a rövidebb rázadási idő érdekében. A 20 perces ultrahangos rázást megismétlém 30°C , 35°C illetve 50°C -on is. Az tapasztaltam, hogy hőmérséklet emelésével lineárisan nőtt a minta abszorbanciája, tehát a hőmérséklet emelése jótékonyan hatott az extrakcióra, mivel elegendő volt 20 perc a minta Cr(III) tartalmának komplexbe viteléhez. Ez azzal magyarázható, hogy a Cr(III) a szervesetlen fázisban nagyon stabilis akvakomplex formájában van jelen. Mielőtt kialakul a TTA-komplex ezt a stabil akvakomplexet meg kell bontani. Ez részben szobahőmérsékleten is lejátszódik, de a hőmérséklet emelésével fokozódik. A következőkben a méréseink során 50°C -on 20 percig végeztem az ultrahangos rázást.

A módszerrel megvizsgáltam a dúsítás lehetőségét, úgy hogy a szerves fázishoz viszonyítva a szerves fázis térfogata háromszor, ötször és tízszer nagyobb volt, majd mértem a szerves fázisba jutott Cr(III) koncentrációját. Méréseim során azt tapasztaltam, hogy az extrakció hatásfokának romlása nélkül a 10-szeres dúsítás is jól megvalósítható.

A módszer optimálása után a következő receptet alkalmaztam: az előkészítés során 2 mL fémionokat tartalmazó mintához 4 mL ecetsavnátriumacetát puffert (pH=5,5) és 2 mL komplexképzőt (0,15 mol/L) is tartalmazó izobutil-metil-ketont adtam. Az így kapott kétfázisú oldatot 30 másodperc mechanikai rázás után 20 percig 50 °C-on ultrahangos rázóval is rázattam. A fázisszeparáció után a szerves fázis krómtartalmát GFAAS módszerrel határoztam meg. Az extrakció hatásfoka közel 100 %-osnak bizonyult.

5.5.4.2. A módszer analitikai jellemzői

Elsőnek az idegen ionok jelenlétének extrakcióra gyakorolt hatását vizsgáltam meg. Mivel a Cr(III) mellett megtalálhatók egyéb fémionok is, amelyek a Cr(III)-at kiszorítva képez komplexet a ligandummal. Ehhez a vizsgálathoz elsősorban olyan ionokat választottam, melyek a TTA-val komplexet képeznek [79,149] és a vízmintákban jelentős mennyiségben előfordulhatnak. Ezért a Cr(VI) mellett a Mg(II), Cu(II), Fe(III), Mn(II), Al(III), Ni(II) és Zn(II) ionok zavaró hatását vizsgáltam. Azt tapasztaltam, hogy Cu(II), Al(III), Fe(III), Zn(II) esetén 10 szeres, míg a többi vizsgált ion esetén 100 szoros idegen ion felesleg jelenlétében is biztonságosan elvégezhető a Cr(III) meghatározása. A Cr(VI) esetében 1:100 arány nem volt zavaró.

Az extrakciós kalibrációs egyenest a 10, 25 és 50 µg/L Cr(III) koncentrációjú oldatokkal felvéve az $y=0,0041x$ egyenletű egyenes kapható, melynek regressziós koefficiense 0,9931. A kalibrálás során az RSD% kisebb volt mint 3% és a kimutatási határ 370 ng/L-nek bizonyult (dúsítás nélkül). Tízseres dúsítás alkalmazásával a módszer kimutatási határ 37 ng/L-nek adódott.

A módszer pontosságát az 5.5.-ban leírt standard segítségével ellenőriztem.

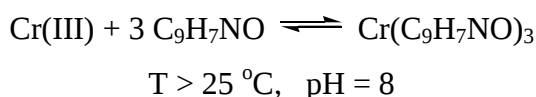
11. táblázat A standard oldatra kapott mérési eredmények

Minta	Cr(III)			Összes króm		
	Koncentráció [µg/L]	RSD [%]	Visszanyerés [%]	Koncentráció [µg/L]	RSD [%]	Visszanyerés [%]
Standard 1	40,61	2,21	101,5	48,78	1,44	97,6
Standard 2	42,03	2,04	105,1	50,51	1,36	101,0
Standard 3	41,15	2,38	102,9	51,23	1,12	102,5

A módszert vízmintákkal is kipróbáltam. Mintaként debreceni csapvizet használtam, melynek króm(III) tartalma 2,5 µg/L-nek (RSD%<3) adódott.

5.5.5. Cr(III) elválasztása oxinnal

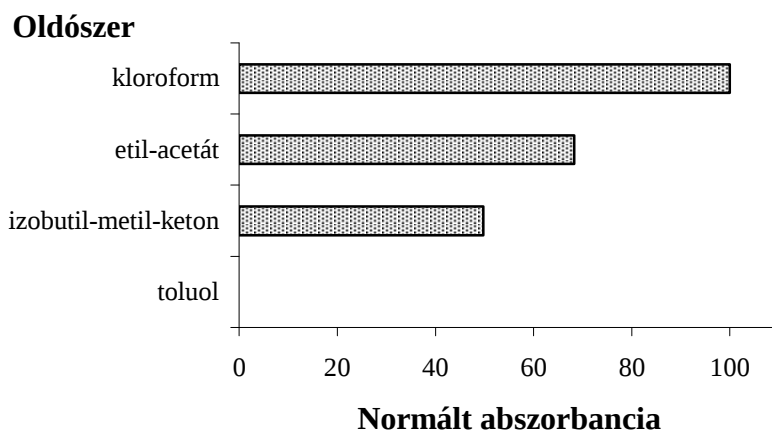
A Cr(III)-al az oxin hasonló kelát komplexet képez, mint a TTA. A komplex képzést a következő egyenlettel írható le:



A korábbi vizsgálatok azt igazolták [79], hogy a Cr-oxin komplex képződése és a szerves fázisba való átvitele pH=8-nál ideális, a hőmérséklet emelése azonban segíti az extrakciót és nagyobb pH tartományban is hatékonyan megy végbe az extrakció. Korábbi vizsgálatok [150] alapján, megállapítható, hogy az oxinnal nagy hőmérsékleten széles pH tartományban végrehajtható az extrakció.

5.5.5.1. A módszer optimalizálása

Elsőnek a rendelkezésemre álló négy különböző oldószer alkalmazhatóságát vizsgáltam. A kapott mérési eredmények a 39. ábrán láthatóak. A mérések alapján a megfelelő szerves fázisnak kloroformot választottam, mivel az extrakció során ebben az oldószerben találtam a legtöbb, illetve a vizes fázisában a legkevesebb krómot.



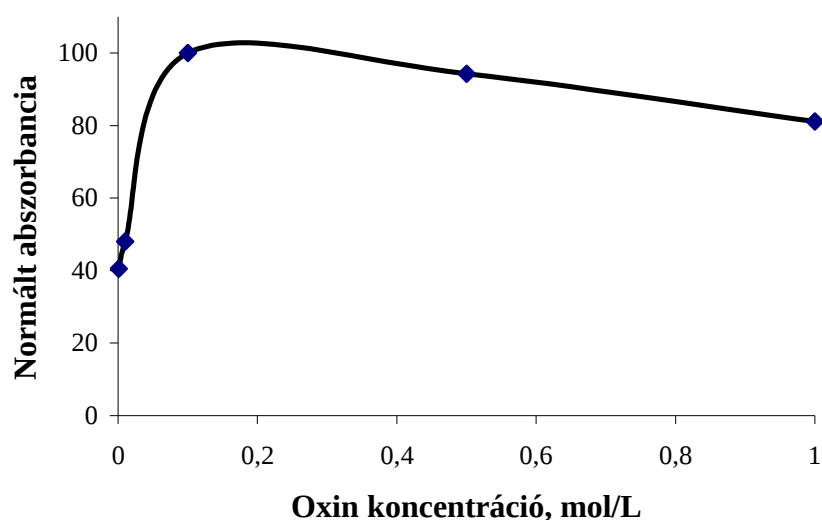
39. ábra Az oldószerhatás tanulmányozása az oxin komplex esetén
($C_{Cr(III)} = 25 \mu\text{g/L}$, $\text{pH} = 8,0$ és $C_{\text{oxin}} = 0,1 \text{ mol/L}$)

A toluol teljesen alkalmatlan erre a célra, mivel az extrakció során egyfázisú zavaros elegy keletkezett. Ennek oka lehet a toluol nagyfokú

apoláris tulajdonsága, melynek következtében nem képes stabilan szolvatolni az 0,1 mol/L koncentrációjú oxint.

A GFAAS fűtési programja az 5.5.1.-es fejezet 5. táblázatban szereplő fűtési programmal megegyezett.

Az optimális oxin koncentráció meghatározásához, a mérések eredményeit a 40. ábrán ábrázoltam.

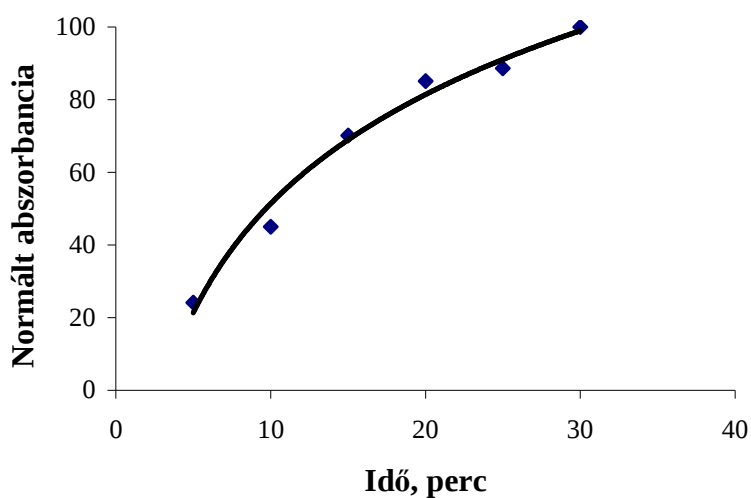


40. ábra A Cr(III) abszorbancia az oxin koncentrációjának a függvényében ($c_{\text{Cr(III)}} = 25 \mu\text{g/L}$, $c_{\text{oxin}} = 0,1 \text{ mol/L}$, $\text{pH} = 8,0$, $T = 25^\circ\text{C}$)

Megfigyelhető, hogy telítési görbe helyett maximum görbét kaptam, a nagy oxin koncentráció hatására ugyanis az abszorbancia csökkent. Ennek magyarázata hasonló az 5.5.4. fejezetben vizsgált TTA estében. A legnagyobb abszorbanciát a kloroformos extrakció során 0,1 mol/L oxin koncentrációjú kloroformnál mértem, az ennél nagyobb oxin koncentráció zavarja a grafitkemencés krómmeghatározást.

Az oxinos extrakció esetében is, akárcsak a TTA-nál, ultrahangos rázatást alkalmaztam, mivel a komplexképzés itt sem pillanatszerű és a

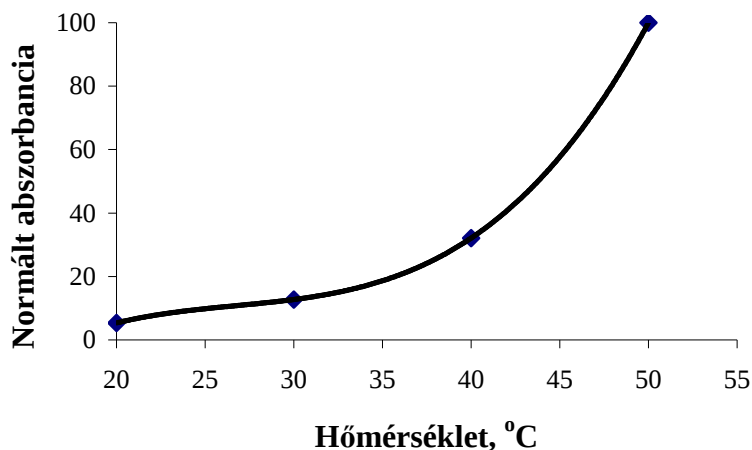
maximális extrakciós hatásfok elérése érdekében, akár 5 perc kézi rázatás lenne szükséges. Az ultrahangos rázatás előnye az, hogy hosszú időn keresztül egyenletesen lehet végezni a rázatást és az elegy melegítése is egyszerűen megoldható. Ennek következtében jelentősen javul az extrakció reprodukálhatósága és ezáltal módszer szórása jelentősen csökkent a kézi rázatáshoz képest. A rázatás eredményét a 41. ábrán ábrázoltam.



41. ábra A króm(III) abszorbancia értékek az ultrahangos rázatás idejének függvényében ($c_{\text{Cr(III)}} = 25 \mu\text{g/L}$, $c_{\text{oxin}} = 0,1 \text{ mol/L}$, $\text{pH} = 8$)

A diagramon jól látszik minél hosszabb ideig tart az ultrahangos rázatás annál több Cr(III) kerül komplexbe és kerül át a szerves fázisba.

Az ultrahangos rázatás hőmérsékletének komplexképzésre gyakorolt hatását itt is megvizsgáltam négy különböző hőmérsékleteken, 20, 30, 40 és 50 °C-on. A kapott mérési eredményeket ábrázoltam a 42. ábrán.



42. ábra. Az ultrahangos ráztatás hőmérsékletének függvényében ábrázolt abszorbancia értékek. ($c_{\text{Cr(III)}} = 25 \mu\text{g/L}$, $c_{\text{oxin}} = 0,1 \text{ mol/L}$, $\text{pH} = 8$)

Az adatokból látszik, hogy az abszorbancia 40 °C fölött történő ultrahangos ráztatás hatására ugrásszerűen nő, aminek oka, hogy a Cr(III)-oxinát kialakulása előtt a Cr(III)-akva komplexet meg kell bontani. Megállapítható, hogy az ultrahangos ráztatás 50°C-on jelentősen elősegítette a komplexképzést, ezáltal az extrakció idejét is lecsökkentette.

Az oxin esetében a 10-szeres dúsítás, ami megbízhatóan végrehajtható. Ennél nagyobb arányú dúsítás esetén romlik az extrakció hatásfoka.

Optimálás után a módszer a következő: 2 mL fémionokat tartalmazó mintához 4 mL ammónium-hidroxid/ammónium-klorid puffert ($\text{pH}=8$), és 2 mL oxint (0,1 mol/L) tartalmazó kloroformot adtam. Az oldatot 30 perces mechanikus ráztatás után 20 percig 50 °C-os ultrahangos rázóval rázattam. A fázisok elválasztása után a szerves fázis krómtartalmát GFAAS módszerrel határoztam meg. Az extrakció hatásfoka közel 100%-osnak bizonyult.

5.5.5.2. A módszer analitikai jellemzői

Az idegen ionok hatásának vizsgálatát a Cr(VI) mellett, olyan ionokkal is elvégeztem mellyel az oxin komplexet képezhet [79] és a vízmintákban jelentős mennyiségben előfordulhat. Azaz a Ca(II), Mg(II), Cu(II), Fe(III), Mn(II), Pb(II), Al(III) és Ni(II) ionok 1:100, a Cr(VI) pedig 1:1000 arányban nem zavarják a Cr(III) meghatározását ($c_{\text{oxin}}=0,1$ mol/L, pH=8, $c_{\text{Cr}}=25$ µg/L).

Az extrakciós kalibrációs egyenest a 10, 25 és 50 µg/L Cr(III) koncentrációjú oldatokkal felvéve az $y=0,0077x$ egyenletű egyenes kapható, melynek regressziós koeficiense 0,9989. A kalibrálás során az RSD% kisebb volt mit 3% és kimutatási határ 220 ng/L-nek bizonyult (dúsítás nélkül). Tízseres dúsítás alkalmazásával a módszer kimutatási határ 22 ng/L-nek adódott.

A módszer pontosságát az 5.5.-ban leírt standard segítségével ellenőriztem.

12. táblázat A standard oldatra kapott mérési eredmények

Minta	Cr(III)			Összes króm		
	koncent-ráció [µg/L]	RSD [%]	Vissza-nyerés [%]	koncent-ráció [µg/L]	RSD [%]	Vissza-nyerés [%]
Standard 1	39,41	2,84	98,5	50,30	1,69	100,6
Standard 2	38,47	2,63	96,2	50,11	1,53	100,2
Standard 3	40,4	2,71	100,1	50,49	1,58	101,0

A módszerrel a debreceni csapvíz króm(III) tartalmát határoztam meg, amely 3,2 µg/L adódott (RSD%<3).

5.6. Eredmények összegzése

Kutatómunkám során 10 krómspeciációs módszert dolgoztam ki. Ezeket a 11. táblázatban összegeztem. Ezekről a módszerekről általánosságban elmondható, hogy a kivitelezésükhöz nem szükségesek drága eszközök és vegyszerek.

Az 5.1.-es fejezetben tárgyalt módszer HPLC-FAAS kapcsolt technikán alapul, melynek az előnye, hogy egyetlen mérés során meghatározható a mintában mindkét krómforma (Cr(III) és Cr(VI)).

Az 5.2.-es pontban tárgyalt módszer ETV-FAAS rendszeren alapul. Ennek a módszernek is az előnye az, hogy egy menetben meghatározhatóak a minta krómformáinak tartalma. Hátránya, hogy viszonylag nagy a módszer szórása.

Az 5.3.-ban a Tanszéken szabadalmaztatott folyamatos extrakció (FE) rendszert használtam a Cr(VI) elválasztására és dúsítására, melynek előnye a nagyfokú dúsítás, mellett az egyszerű kezelhetősége.

Az 5.4.-es fejezetben a folyamatos egycseppes mikroextrakció (CFME) felhasználásával króm(III)-ra és króm(VI)-ra egy-egy módszert dolgoztam ki. A mindkét módszer előnye, hogy kicsi a minta és szerves oldószer igénye és módszerekkel akár nagyfokú dúsítás is érhető, de a csepp képzése nagy odafigyelést igényel, mivel könnyen leszakadhat a tartótúrról.

Az 5.5.-ös fejezet a króm(III)-ra és króm(VI)-ra kidolgozott folyadék-folyadék extrakció (FFE) módszereket mutatja be. Az első ilyen módszer Cr(VI)-ra szelektív extrakciót biztosít, továbbá nem használ komplexképző vegyületeket, amely ideális a GFAAS technikának. Hátránya azonban, hogy

nem olyan robusztus, mint a többi extrakciós módszer. A második módszerrel a Cr(VI)-ot TBA-só segítségével választottam el, melynek előnye az előző módszerrel szemben, hogy kevésbé érzékeny az extrakció paramétereinek megváltozására, hátránya az, hogy a fázisok elválasztása hosszabb időbe telik. Utolsó króm(VI) extrakciós módszert TDMA segítségével valósítottam meg. Ez a módszer bír a legrobusztusabb, de az extrakció nem szelektív és dúsítás esetén NaCl-ot kellett használni a fázisok tökéletes szétválasztása érdekében. Továbbá a módszer különösen érzékeny a Mo(VI) jelenlétére. Minden figyelembe véve a véleményem szerint kisebb mintaszám esetén az FFE-1-es, nagyobb mintaszám esetén elsősorban a FFE-2-es és FFE-3-as kóddal jelölt folyadék-folyadék extrakciós módszerek használhatóak. A TTA és oxin segítségével végzett Cr(III) extrakciója közel hasonló paraméterekkel bír.

Mindent figyelembe véve a kidolgozott módszerek közül a választás nagyban függ a minta krómtartalmától és a mintaszámtól. Például, kis mintaszám és krómforma kis koncentráció esetén a legjobb választás a folyamatos egycseppes mikroextrakció. Nagy mintaszám és krómkoncentráció esetén az ETV-FAAS rendszerre kidolgozott módszer az ideális. A többi esetben a folyadék-folyadék extrakciós és az on-line krómspeciáció a jobb választás.

11. táblázat A kidolgozott krómspeciációs módszerek

Módszer		Reagens	Oldószer	Közeg	LoD [µg/L]	Előny	Hátrány
HPLC-FAAS	Cr(III) Cr(VI)	TBA	etanol-víz	C18-as oszlop pH=3,3	50	Egyidejű Cr(III) és Cr(VI) meghatározás	HHPN könnyen eldugulhat
ETV-FAAS	Cr(III) Cr(VI)	TTA	etanol-víz	pH=5,5	1400	Egyidejű Cr(III) és Cr(VI) meghatározás	Nagy szórás
FE	Cr(VI)	aliquat 336	kloroform	pH = 2-5	0,01	Nagyfokú dúsítás	Időigényes
CFME-1	Cr(III)	Oxin	kloroform	pH = 8,0	0,08	Kis minta és oldószer igény	Nagy figyelmet igényel
CFME-2	Cr(VI)	TDMA	kloroform	pH = 2-5	0,05		
FFE-1	Cr(VI)	1. H ₂ O ₂	etil-acetát	pH = 1,7	0,20	Szelektív extrakció	Érzékeny a paraméterek változására
		2. KOH	víz	erősen lúgos	0,05		
FFE-2	Cr(VI)	1. TBA	IBMK	0,01 M H ₂ SO ₄	0,060	Dúsítás	Időigényes a fázisok elválása
		2. HNO ₃	víz	0,9 M HNO ₃	0,013		
FFE-3	Cr(VI)	TDMA aliquat 336	kloroform	pH = 2-5	0,038	Robusztus	Mo(VI) zavarás
FFE-4	Cr(III)	TTA	IBMK	pH = 5,5	0,037	Dúsítás	Melegíteni kell
FFE-5	Cr(III)	Oxin	kloroform	pH = 8,0	0,022	Dúsítás	Melegíteni kell

6. ÖSSZEFOGLALÁS

A célkitűzéseimnek megfelelően kifejlesztettem olyan új atomspektroszkópiás mintabeviteli rendszert, mellyel jelentősen javult az atomspektrometriás módszerek jel/zaj viszonya. A rendszer a Meker égő és a hidraulikus nagynyomású porlasztó egybeépítésével jött létre. Az így kapott porlasztó-égővel megvalósult a minta teljes mennyiségének lángba juttatása. Az új rendszer optimális működési paraméterit meghatároztam. Mivel ehhez a mintabevitelhez kis folyadékáram (0,5 mL/perc) szükséges, ami optimális az elemformák kromatográfiás elválasztáshoz, ezért HPLC-FAAS kapcsolt technikát állítottam össze a Cr(III) és Cr(VI) on-line elválasztására és meghatározására. Ez a rendszer azonban alkalmazható más elemspeciáció analitikai módszerre is és ezáltal javíthatók azok kimutatási határa is, mivel az új mintabeviteli módszer 100 % hatásfokú mintabevitelt biztosít.

Optimáltam az ETV-FAAS rendszer működési paramétereit és az egyes krómformák termikus elválasztásának céljából megvizsgáltam néhány Cr(III) és Cr(VI) vegyület termikus viselkedését. A minta Cr(III) tartalmával 2-teonil-trifluoro-acetonnal (TTA) illékony komplexet képeztem. Ezáltal az ETV-vel megvalósíthatóvá vált a Cr(III)/Cr(VI) direkt elválasztására. A krómformák tökéletes elválasztása érdekében mátrixmódosítókat próbáltam ki. A BaCl₂ nem befolyásolta számottevően az elválasztást, a PdCl₂ azonban jelentősen csökkentette a Cr(VI) nem kívánatos korai távozását, ezáltal tökéletes volt a termikus elválasztás. Ezáltal a TTA-t és a PdCl₂-ot felhasználva direkt krómspeciációs módszert valósítottam meg.

A Tanszéken szabadalmaztatott folyamatos extraháló berendezéssel a Cr(VI) és az aliquat 336 ionpár képzését követtem nyomon FAAS módszerrel. Az extraháló készülék tartályában levő 100 mL dikromát-tartalmú oldatnak 2 mL aliquatos kloroformban való extrahálásával közel 50-szeres a dúsítás értem el. E kloroformos dúsítás mellett a GFAAS meghatározás kimutatási határa 10 ng/L (10 ppt) volt.

Folyamatos egycseppes mikroextrakciós technikát dolgoztam ki Cr(III)-ra és Cr(VI)-ra elválasztására. Komplexképzőkként oxint és tridecilmetil-ammónium-klorid (TDMA)-t használtam, mivel ezek a vegyületek jól oldódnak kloroformban. A 3-5 μ L-es kloroform-csepp krómtartalmát grafitkemencés atomabszorpciós módszerrel határoztam meg.

Grafitkemencés atomabszorpciós spektrometriás módszerhez 5 krómspeciációs eljárást dolgoztam ki. A kidolgozott elválasztási/dúsítási módszerek alkalmazásával különböző vízminták, talajextaktumok Cr(III)- és Cr(VI)-tartalmát határoztam meg. GFAAS technikával. Ezeknek az elválasztási módszereknek az előnye a költséghatékonysága, a krómformák nagyfokú dúsítása és egyszerű alkalmazhatósága. Így az egyes krómformák ng/L koncentráció tartományban határozhatók meg.

7. SUMMARY

According to my objective a new sample introduction system was developed for the atomic spectroscopy which was significantly improved the signal/noise ratio. 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 Lidenforst 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.

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-triflouro-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.

Extraction and enrichment of the Cr(VI) has been done by our Department patented continuous liquid-liquid 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 2-5. 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.

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. The 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. In order to enrich the Cr(VI) TDMA ion-pair complex agent has been used. Both the eluent and sample were set to pH 4. The chromium concentration of the chloroform drop was determined by the GFAAS method. Here I have also determined the minimal extraction time. The method's limit of detection was 50 ng/L.

I have worked out sample preparation methods which makes the GFAAS capable for chromium speciation. These methods are based on liquid-liquid extraction, with that a significant enrichment can be achieved. Chromium content of each phase was determined by the GFAAS technique. I have determined the performance (limit of detection, selectivity, deviation, etc.) of each method. I have worked out three methods for the separation and enrichment of the chromium(VI) while two methods have been worked out for chromium(III):

Diperoxo chromium is formed from chromium(VI) with hydrogen-peroxide at adequate pH, which is very soluble in ethyl acetate. The chromium(III) and chromium(VI) separation can be done at nearly 100% efficiency with this method. 5-fold enrichment of the Cr(VI) sample content can be reached. The chromium concentration of the organic phase was determined with GFAAS technique. Besides of this the organic phase's chromium content can be back extracted into 1 mL KOH solution (10% w/w), therefore a 15-fold enrichment can be reached. The detection limit of the full process was 50 ng/L.

Ion-pair complex is formed from chromium(VI) with tetrabutyl-ammonium-bromide (TBA-Br) at adequate pH. These compounds are hardly soluble in water, however the isobutyl-methyl-ketone is very soluble. After the extraction chromium concentration of the organic phase was determined with GFAAS technique. The chromium content of the organic phase can be back extracted with concentrated nitric acid, hereby a 50-fold enrichment can be reached. The detection limit of the method was 13 ng/L.

Ion-pair complex is formed from chromium(VI) with TDMA at 2-5 pH, which is very soluble in chloroform. The extraction is very fast, it is very well reproducible and is without any disturbing effects. 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 38 ng/L. The results were same with aliquat 336.

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.

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.

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.

8. IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Gómez, V., Callao, M. P., *Chromium determination and speciation since 2000*, *Trends Anal. Chem.* **2006**, 25, 1006-1015.
- [2] Browner, R. F., Boorn, A. W., *Sample introduction: The Achilles' heel of atomic spectroscopy?*, *Anal. Chem.* **1984**, 56, 786A-798A.
- [3] Morton, H., *On monochromatic light*, *Chemical News* **1868**, 17, 231.
- [4] Gouy, C. L., *Pneumatic nebulizers*, *Ann. Chim. Phys.* **1879**, 18, 5.
- [5] *Die Quantitative Spektralanalyse der Elemente*, Lundegardh, H.; Verlag von Gustav Fischer: Jena, 1929.
- [6] Herrmann, R. In *Flame emission and atomic absorption spectrometry*; Dean, J. A., Rains, T. C., Ed.: New York, 1971.
- [7] Meinhard, J. E., *The concentric glass nebulizer*, *ICP Inform. Newslett.* **1978**, 3, 489.
- [8] Liu, H., Clifford, R. H., Dolan, S. P., Montaser, A., *Investigation of a high-efficiency nebulizer and a thimble glass frit nebulizer for elemental analysis of biological materials by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry*, *Spectrochim. Acta B* **1996**, 51, 27-40.
- [9] Posta, J., Braum, M., Rodrigo, J., Barnes, R. M., *The possibilities of chromium speciation using CE-ICP-MS*, *ICP Inform. Newslett.* **1998**, 23, 615.
- [10] Todoli, J. L., Mermet, J. M., *Elemental analysis of liquid microsamples through inductively coupled plasma spectrochemistry*, *Trac-Trends Anal. Chem.* **2005**, 24, 107-116.
- [11] Acon, B. W., McLean, J. A., Montaser, A., *A large bore-direct injection high efficiency nebulizer for inductively coupled plasma spectrometry*, *Anal. Chem.* **2000**, 72, 1885-1893.
- [12] Valente, S. E., Schrenk, W. G., *The design and some emission characteristics of an economical dc arc plasmajet excitation source for solution analysis*, *Appl. Spectrosc.* **1970**, 24, 197-205.
- [13] Kniseley, R. N., Amensos, H., Butler, C. C., Fassel, V. A., *An improved pneumatic nebulizer for use at low nebulizing gas flows*, *Appl. Spectrosc.* **1974**, 28, 285-286.
- [14] Donohue, D. L., Carter, J. A., *Modified nebulizer for inductively coupled plasma spectrometry*, *Anal. Chem.* **1978**, 50, 686-687.
- [15] Novak, J. W., Lillie, D. E., Boorn, A. W., Browner, F., *Fixed crossflow nebulizer for use with inductively coupled plasmas and flames*, *Anal. Chem.* **1980**, 52, 576-579.

- [16] *Development in Atomic Plasma Spectrochemical Analysis*, Anderson, H., Kaiser, H. Meddings, B.: Heyden, 1981.
- [17] Babington, R. S. *Liquid Delivery Apparatus & Method for Liquid Fuel Burners and Liquid Atomizers*, U.S. Patent, 4 573 904
- [18] Fry, R. C., Denton, M. B., *High solids sample introduction for flame atomic absorption analysis*, *Anal. Chem.* **1977**, 49, 1413-1417.
- [19] Fry, R. C., Denton, M. B., *Characteristics of a "High Solids" nebulizer for flame atomic absorption spectrometry*, *Appl. Spectrosc.* **1979**, 33, 393-399.
- [20] Suddendorf, R. F., Boyer, K. W., *Nebulizer for analysis of high salt content samples with inductively coupled plasma emission spectrometry*, *Anal. Chem.* **1978**, 50, 1769-1771.
- [21] Wolcott, J. F., Sobel, C. B., *A simple nebulizer for an inductively coupled plasma system*, *Appl. Spectrosc.* **1978**, 32, 591-593.
- [22] Layman, L. R., Lichte, F. E., *Glass Frit Nebulizer for Atomic Spectrometry*, *Anal. Chem.* **1982**, 54, 638-642.
- [23] *Az elemanalitika korszerű módszerei*; Záray Gyula ed., Akadémiai Kiadó: Budapest, 2006.
- [24] Nukiyama, S., Tanasawa, Y., *An experiment on the atomisation of liquid by means of air stream*, *Trans. Soc. Mech. Eng. Jpn.* **1938**, 4, 86-93.
- [25] Browner, R. F., Boorn, A. W., Smith, D. D., *Aerosol transport model for atomic spectrometry*, *Anal. Chem.* **1982**, 54, 1411-1419.
- [26] Grass, L., Alvarez, M. L., Canals, A., *Evaluation of new models for drop size distribution prediction of aerosols in atomic spectrometry: Pneumatic nebulizers*, *J. Anal. At. Spectrom.* **2002**, 17, 524-529.
- [27] Costa, M. A. M., Henrique, P. R., Gonçalves, J. A. S., Coury, J. R., *Droplet size in a rectangular Venturi scrubber*, *Braz. J. Chem. Eng.* **2004**, 21, 335-343.
- [28] Canals, A., Wagner, J., Browner, R. F., *Empirical model for estimating drop size distributions of aerosols generated by inductively coupled plasma nebulizers*, *Spectrochim. Acta B* **1988**, 43, 1321-1335.
- [29] Robles, C., Mora, J., Canals, A., *Experimental evaluation of the Nukiyama-Tanasawa equation for pneumatically generated aerosols used in flame atomic spectrometry*, *Appl. Spectrosc.* **1992**, 46, 669-676.
- [30] Mora, J., Maestre, S., Hernandis, V., Todol, J. L., *Liquid-sample introduction in plasma spectrometry*, *Trac-Trends Anal. Chem.* **2003**, 22, 123-132.

- [31] *Inductively coupled plasmas in analytical atomic spectrometry*, Montaser, A., Golightly, D. W.; VCH Publishers: New York, 1987.
- [32] *Liquid sample introduction into plasma, in inductively coupled plasmas in analytical atomic spectrometry*, Gustavsson, A. G. T.; VCH Publishers: New York, 1987.
- [33] O' Brien, S.-A. E., Chirinos, J. R., Jorabchi, K., Kahen, K., Cree, M. E., Montaser, A., *Investigation of the direct injection high efficiency nebulizer for axially and radially viewed inductively coupled plasma atomic emission spectrometry*, *J. Anal. At. Spectrom.* **2003**, 18, 910-916.
- [34] Dunken, H., Pforr, G., Mikkeleit, W., Geller, K., *Fremdenergiezerstäubung in der Flammenphotometrie*, *Spectrochim. Acta* **1964**, 20, 1531-1542.
- [35] West, D. C., Hume, D. N., *Rapidfrequency plasma emission spectrophotometer*, *Anal. Chem.* **1964**, 36, 412-415.
- [36] Wendt, R., H., Fassel, V. A., *Induction-Coupled Plasma Spectrometric Excitation Source*, *Anal. Chem.* **1965**, 37, 920-922.
- [37] Spitz, J., Uny, G., *La pulverisation par ultra-sons appliquee a la spectrometrie d'absorption atomique*, *Appl. Optics* **1968**, 7, 1345.
- [38] Boumans, P. W. J. M., De Boer, F. J., *Spectrochim. Acta B* **1975**, 30, 632.
- [39] Olson, K. W., Haas, W. J., Fassel, V. A., *Multielement detection limits and sample nebulization efficiencies of an improved ultrasonic nebulizer and a conventional pneumatic nebulizer in inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry*, *Anal. Chem.* **1977**, 49, 632-637.
- [40] Taylor, C. E., *ICP Inform. Newsletter* **1980**, 5, 585.
- [41] Taylor, C. E., Floyd, T. L., *Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometric analysis of environmental samples using ultrasonic nebulization*, *Appl. Spectrosc.* **1981**, 35, 408-413.
- [42] Mermet, J. M., Pobin, J. P., *Ultrasonic nebulizer for easily changing sample solutions*, *Anal. Chem.* **1968**, 40, 1918-1920.
- [43] Dickinson, G. W., Fassel, V. A., *Emission-spectrometric detection of the elements at the nanogram per milliliter level using induction-coupled plasma excitation*, *Anal. Chem.* **1969**, 41, 1021-1024.
- [44] Denton, M. B., Swartz, D. B., *An improved ultrasonic nebulizer system for the generation of high density aerosol dispersions*, *Rev. Sci. Instrum.* **1974**, 45, 81-83.

- [45] Boumans, P. W. J. M., de Boer, F. J., *Studies of a radio frequency inductively coupled argon plasma for optical emission spectrometry—III. Interference effects under compromise conditions for simultaneous multi-element analysis*, *Spectrochim. Acta B* **1976**, 31, 355-375.
- [46] Tarr, M. A., Zhu, G., Browner, R. F., *Microflow ultrasonic nebulizer for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry*, *Anal. Chem.* **1993**, 65, 1689-1695.
- [47] Berndt, H., *High pressure nebulization: a new way of sample introduction of atomic spectroscopy*, *Fres. Z. Anal. Chem.* **1988**, 331, 321-323.
- [48] Berndt, H., Scholdach, G., *Improvement of the power of detection in ICP/OES by a new way of sample introduction (hydraulic high-pressure nebulization)*, *Fres. J. Anal. Chem.* **1989**, 335, 367-369.
- [49] *Atomic absorption spectrometry*, Welz, B., Sperling, M.; Wiley-VCH: Weinheim, 1999.
- [50] Posta, J., Gáspár, Á. *Optimization of hydraulic high pressure nebulization (In Hungarian)*, *Magy. Kém. Folyóirat* **2000**, 106, 183-191.
- [51] Posta, J., Derecke, B., *Improvement of the analytical performance of the FAAS method by hydraulic high pressure sample introduction*, *Microchem. J.* **1992**, 46, 271-279.
- [52] Berndt, H., Yanez, J., *High-temperature hydraulic high-pressure nebulization: A recent nebulization principle for sample introduction*, *J. Anal. At. Spectrom.* **1996**, 11, 703-712.
- [53] Weber, G., Berndt, H., *Effective on-line coupling of HPLC and flame-AAS by means of hydraulic high pressure nebulization*, *Chromatographia* **1990**, 29, 254-258.
- [54] Human, H. G. C., Scott, R. H., Oakers, A. R., West, C. D., *The use of a spark as a sampling-nebulising device for solid samples in atomic-absorption, atomic-fluorescence and inductively coupled plasma emission spectrometry*, *Analyst* **1976**, 101, 265-271.
- [55] Aziz, A., Broekaert, J. A. C., Laqua, K., Leis, F., *A study of direct analysis of solid samples using spark ablation combined with excitation in an inductively coupled plasma*, *Spectrochim. Acta B* **1984**, 39, 1091-1103.
- [56] Kántor, T., Bezur, L., Pungor, E., Fodor, P., Nagy-Balogh, J., Heincz, Gy., *Determination of the thickness of silver, gold and nickel layers by a laser microprobe and flame atomic absorption technique*, *Spectrochim. Acta B* **1979**, 34, 341-357.

- [57] Kántor, T., Pólos, L., Fodor, P., Pungor, E., *Atomic-absorption spectrometry of laser-nebulized samples*, *Talanta* **1976**, 23, 585-586.
- [58] Thompson, M., Goulter, J. E., Sieper, F., *Laser ablation for the introduction of solid samples into an inductively coupled plasma for atomic-emission spectrometry*, *Analyst* **1981**, 106, 32-39.
- [59] Gray, A. L., *Solid sample introduction by laser ablation for inductively coupled plasma source mass spectrometry*, *Analyst* **1985**, 110, 551-556.
- [60] Kántor, T., *New approaches to the separation of evaporation and atomization-excitation in atomic spectrometry*, *Spectrochim. Acta B* **1983**, 38, 1483-1495.
- [61] Ng, K. C., Caruso, J. A., *Electrothermal vaporization for sample introduction in atomic emission spectrometry*, *Appl. Spectrosc.* **1985**, 39, 719-726.
- [62] Matusiewicz, H., *Thermal vaporisation for inductively coupled plasma optical emission spectrometry*, *J. Anal. At. Spectrom.* **1986**, 1, 171-184.
- [63] Barnes, R. M., Fodor, P., *Analysis of urine using inductively-coupled plasma emission spectroscopy with graphite rod electrothermal vaporization*, *Spectrochim. Acta B* **1983**, 38, 1191-1202.
- [64] Matusek, J. P., Powell, H. H. J., *Electrothermal atomization of chromium in the presence of metal halides: enhancement effects arising from thermal pretreatment processes*, *Spectrochim. Acta B* **1988**, 43, 1167-1173.
- [65] Matusek, J. P., Satumba, R. T., Bootes, R. A., *Halogen assisted electrothermal volatilization for sample introduction into an inductively coupled plasma*, *Spectrochim. Acta B* **1989**, 44, 1009-1020.
- [66] Kirkbright, G. F., Snook, R. D., *Volatilization of refractory compound forming elements from a graphite electrothermal atomization device for sample introduction into an inductively coupled argon plasma*, *Anal. Chem.* **1979**, 51, 1938-1941.
- [67] Summerhays, K. D., Lamothe, F. J., Fries, T. L., *Volatile species in inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy: Implications for enhanced sensitivity*, *Appl. Spectrosc.* **1983**, 37, 25-28.
- [68] Nakahara, T., *Applications of hydride generation techniques in atomic absorption, atomic fluorescence and plasma atomic emission spectroscopy*, *Prog. Anal. At. Spectrosc.* **1983**, 6, 163-223.

- [69] Sturgeon, R. E., Mester, Z., *Analytical applications of volatile metal derivatives*, *Appl. Spectrosc.* **2002**, 56, 202A-213A.
- [70] Nakahara, T., *Development of gas-phase sample-introduction techniques for analytical atomic spectrometry*, *Anal. Sci.* **2005**, 21, 477-484.
- [71] Wai, C. M., Tsay, L. M., Yu, J. C., *A two-step extraction method for differentiating chromium species in water*, *Microchim. Acta* **1987**, 92, 73-78.
- [72] Andruch, V., Telepčáková, M., Balogh, J., Urbanová, N., *Investigation of 2-[2-(4-methoxy-phenylamino)-vinyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indolium chloride as a new reagent for the determination of chromium(VI)*, *Microchim. Acta* **2003**, 142, 109-113.
- [73] Subramanian, K. S., *Determination of chromium(III) and chromium(VI) by ammonium pyrrolidinecarbodithioate-methyl isobutyl ketone furnace atomic absorption spectrometry*, *Anal. Chem.* **1988**, 60, 11-15.
- [74] Adriá-Cerezo, D. M., Llobat-Estellés, M., Maurí-Aucejo, A. R., *Preconcentration and speciation of chromium in water using solid-phase extraction and atomic absorption spectrometry*, *Talanta* **2000**, 60, 531-536.
- [75] Wang, L., Hu, B., Jiang, Z., Li, Z., *Speciation of Cr(III) and Cr(VI) in aqueous samples by coprecipitation/slurry sampling fluorination assisted graphite furnace atomic absorption spectrometry*, *Int. J. Environ. An. Ch.* **2002**, 82, 387-393.
- [76] Menéndez-Alonso, E., Hill, S. J., Foulkes, M. F., Crighton, J. S., *Speciation and preconcentration of Cr(III) and Cr(VI) in waters by retention on ion exchange media and determination by EDXRF*, *J. Anal. At. Spectrom.* **1999**, 14, 187-192.
- [77] Wang, J., Ashley, K., Marlow, D., England, E. C., Carlton, G., *Field method for the determination of hexavalent chromium by ultrasonication and strong anion-exchange solid-phase extraction*, *Anal. Chem.* **1999**, 71, 1027-1032.
- [78] Jin, L., Yang, L., *Determination of trace chromium in copper and copper-alloy by enhancing effect flame atomic absorption spectrometry with derivative technique*, *Chin. J. Anal. Chem.* **1998**, 16, 410-413.
- [79] *Solvent extraction chemistry*, Sekine, T., Hasegawa, Y.; Marcel Dekker, Inc.: New York and Basel, 1977.

- [80] Karosi, R., Andruch, V., Posta, J., Balogh, J., *Separation of chromium (VI) using complexation and its determination with GFAAS*, *Microchem. J.* **2006**, 82, 61-65.
- [81] Ouejhani A, D. M., Lalleve G, Fauvarque J. F., *Hexavalent chromium recovery by liquid-liquid extraction with tributylphosphate from acidic chloride media*, *Anal. Sci.* **2003**, 19, 1499-1504.
- [82] Stary, J., *Rapid separation of mercury, arsenic, thallium and chromium species*, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1986**, 112, 119-123.
- [83] Sahmoune, A., Mitiche, L., *Extraction and transport of chromium(VI) through a bulk liquid membrane containing triphenylphosphine*, *Ann. Chim.* **2004**, 94, 929-938.
- [84] Cačmara, C., Cornelis, R., Quevauviller, P., *Assessment of methods currently used for the determination of Cr and Se species in solutions*, *Trends Anal. Chem.* **2000**, 19, 189-194.
- [85] Subramanian, K. S., Manger, J. C., *Ammonium pyrrolidinedithiocabamate-methyl isobutyl ketone-graphite furnace atomic absorption system for some trace metals in drinking water*, *Int. J. Environ. An. Ch.* **1979**, 7, 25-40.
- [86] Gardner, M., Comber, S., *Determination of trace concentrations of hexavalent chromium*, *Analyst* **2002**, 127, 153-156.
- [87] Milačič, R., Štupar, J., Kožuh, N., Korošin, J., Glazer, I., *Fractionation of Cr and determination of Cr(VI) in blue shaving*, *JALCA* **1992**, 87, 221-232.
- [88] Dickman, M. H., Pope, M. T., *Peroxo and superoxo complexes of chromium, molybdenum, and tungsten*, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 569-584.
- [89] Barreswil, L. C., *Ann. Chim. Phys.* **1847**, 20, 364.
- [90] *The European Pharmacopoea*, 4th ed.; Council of Europe: Strasbourg, 2002.
- [91] Brookshier, R. K., Freund, H., *Separation of chromium from vanadium*, *Anal. Chem.* **1951**, 23, 1110-1113.
- [92] Glasner, A., Steinberg, M., *Photometric determination of chromium as perchromic acid in ethylacetate solution*, *Anal. Chem.* **1955**, 27, 2008-2009.
- [93] Pettine, M., Campanella, L., Millero, F. J., *Reduction of hexavalent chromium by H₂O₂*, *Environ. Sci. Technol.* **2002**, 36, 901-907.
- [94] Bucher, G., Kampe, M., Roelcke, J. F., *Peroxides and chromium compounds - The ether test for identify*, *Z. Naturforsch. B* **2005**, 60, 1-6.

- [95] Melaku, S., Cornelis, R., Vanhaecke, F., Dams, R., Moens L., *Method development for the speciation of chromium in river and industrial wastewater using GFAAS*, *Mikrochim. Acta* **2005**, 150, 225-231.
- [96] Stasinakis, A. S., Thomaidis, N. S., Lekkas, T. D., *Speciation of chromium in wastewater and sludge by extraction with liquid anion exchanger Amberlite LA-2 and electrothermal atomic absorption spectrometry*, *Anal. Chim. Acta* **2003**, 478, 119-127.
- [97] Wang, W.-J., *Determination of traces of chromium(VI) as a thiosemicabbazide complex by solvent extraction and atomic absorption spectrometry*, *Anal. Chim. Acta* **1980**, 119, 157-160.
- [98] Greenberg, R. R., Zeisler, R., *A Radiochemical procedure for ultratrace determination of chromium in biological materials*, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1988**, 124, 5-20.
- [99] Feldman, F. J., Purdy, W., C., *The atomic absorption spectrometry of chromium*, *Anal. Chim. Acta* **1965**, 33, 273-278.
- [100] *Gas Chromatography of metal chelates*, Moshier, R. W., Sievers, R. E.; Pergamon Press: Oxford, 1965.
- [101] Agrawal, Y. K., Sharma, K. R., *Speciation, liquid-liquid extraction, sequential separation, preconcentration, transport and ICP-AES determination of Cr(III), Mo(VI) and W(VI) with calix-crown hydroxamic acid in high purity grade materials and environmental samples*, *Talanta* **2005**, 67, 112-120.
- [102] Irving, H. M. N. H., Al-Jarrah, R. H., *The extraction of the chromium(III)-EDTA complex by solutions of aliquat-336 in various organic solvents*, *Anal. Chim. Acta* **1973**, 63, 79-84.
- [103] Adam, J., Pribil, R., *Extraction with long-chain amines-VIII*, *Talanta* **1974**, 21, 1205-1207.
- [104] Yotsuyangi, T., Takeda, Y., Yamashita, R., Aomura, K., *The extraction-spectrophotometric determination of chromium(III) with 4-(2-pyridylazo)-resorcinol*, *Anal. Chim. Acta* **1973**, 67, 297-306.
- [105] Wionczyk, B., Apostoluk, W., *Solvent extraction of chromium(III) from alkaline media with quaternary ammonium compounds. Part I*, *Hydrometallurgy* **2004**, 72, 185-193.
- [106] Cox, A. G., Cook, I. G., McLeod, C. W., *Rapid sequential determination of chromium(III)-chromium(VI) by flow injection analysis-inductively coupled plasma atomic-emission spectrometry*, *Analyst* **1985**, 110, 331-333.

- [107] Gáspár, A., Posta, J., *On-line sorption preconcentration of chromium(VI) and its determination by flame atomic absorption spectrometry*, *Anal. Chim. Acta* **1997**, 354, 151-158.
- [108] Nielsen, S., Hansen, E. H., *Selective flow-injection quantification of ultra-trace amounts of Cr(VI) via on-line complexation and preconcentration with APDC followed by determination by electrothermal atomic absorption spectrometry*, *Anal. Chim. Acta* **1998**, 366, 163-176.
- [109] Nielsen, S. C., Stürup, S., Spliid, H., Hansen, E. H., *Selective flow injection analysis of ultra-trace amounts of Cr(VI), preconcentration of it by solvent extraction, and determination by electrothermal atomic absorption spectrometry*, *Talanta* **1999**, 49, 1027-1044.
- [110] Anthemidis, A., N., Zachariadis, G. A., Stratis, J. A., *On-line preconcentration and determination of copper, lead and chromium(VI) using unloaded polyurethane foam packed column by flame atomic absorption spectrometry in natural waters and biological samples*, *Talanta* **2002**, 58, 831-840.
- [111] Posta, J., Gáspár, A., Tóth, R., Ombódi, L., *Cr(III) and Cr(VI) on-line preconcentration and high-performance flow flame emission spectrometric determination in water samples*, *Microchem. J.* **1996**, 54, 195-203.
- [112] Martinez-Bravo, Y., Roig-Navarro, A. F., López, F. J., Hernández, F., *Multi-elemental determination of arsenic, selenium and chromium(VI) species in water by high-performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry*, *J. Chromatogr. A* **2001**, 926, 265-270.
- [113] Derbyshire, M., Lamberty, A., Gardiner, P. H. E., *Optimization of the simultaneous determination of Cr(III) and Cr (VI) by ion chromatography with chemiluminescence detection*, *Anal. Chem.* **1999**, 71, 4203-4207.
- [114] Stewart, I. I., Olesik, J. W., *Investigation of Cr(III) hydrolytic polymerization products by capillary electrophoresis-inductively coupled plasma-mass spectrometry*, *J. Chromatogr. A* **2000**, 872, 227-246.
- [115] Chan, Y. Y., Chan, W. T., *Interface for capillary electrophoresis coupled with inductively coupled plasma atomic emission spectrometry*, *J. Chromatogr. A* **1999**, 853, 141-149.

- [116] He, Y., Cervera, M. L., Garrido-Ecija, M. I., de la Guardia, M., *On-line bidirectional electrostacking of chromium(III) and chromium(VI) for flame atomic absorption spectrometry determination*, *Anal. Chim. Acta* **2000**, 421, 57-65.
- [117] He, Y., Cervera, M. L., Pastor, A., de la Guardia, M., *Determination of chromium(III) and chromium(VI) in mineral water by bidirectional electrostacking and electrothermal atomic absorption spectrometry*, *Anal. Chim. Acta* **2001**, 447, 135-142.
- [118] Gil, R. A., Cerutti, S., Gásquez, J. A., Olsina, R. A., Martínez-Bravo, L. D., *On-line preconcentration and determination of chromium in parenteral solutions by inductively coupled plasma optical emission spectrometry*, *Spectrochim. Acta B* **2005**, 60, 531-535.
- [119] Gáspár, A., Posta, J., Tóth, R., *On-line chromatographic separation and determination of chromium(III) and chromium(VI) with preconcentration of the chromium(III) using potassium hydrogen phthalate, in various samples by flame atomic absorption spectrometry*, *J. Anal. At. Spectrom.* **1996**, 11, 1067-1074.
- [120] Posta, J., Braun, M., Rodrigo, J., Barnes, R. M., *The possibilities of chromium speciation using CE-ICP-MS*, *ICP Inform. Newsletter* **1998**, 23, 757.
- [121] Bermejo-Barrera, P., Barciela-Alonso, M.C., Pérez-Fernández, B., Bermejo-Barrera, A., *Direct speciation analysis of Cr(VI) by electrothermal atomic absorption spectrometry, based on the volatilization of Cr(III)-theonyltrifluoroacetate from the graphite furnace*, *Spectrochim. Acta B* **2003**, 58, 167-173.
- [122] An, Y., Willie, S. N., Sturgeon, R. E., *In situ concentration of volatile chromium β -diketonate for the determination of GFAAS*, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1992**, 344, 64-65.
- [123] Arpadjan, S., Krivan, V., *Preatomization Separation of Chromium(III) from Chromium(VI) in the Graphite Furnace*, *Anal. Chem.* **1986**, 58, 2611-2614.
- [124] Wu, Y., Hu, B., Peng, T., Jiang, Z., *In-situ separation of chromium(III) and chromium(VI) and sequential ETV-ICP-AES determination using acetylacetone and PTFE as chemical modifiers*, *Fresenius J. Anal. Chem.* **2001**, 370, 904-908.
- [125] Zhu, X., Hu, B., Jiang, Z., Wu, Y., Xiong, S., *Speciation of chromium(III) and chromium(VI) by in situ separation and sequential determination with electrothermal vaporization*

- inductively coupled plasma atomic emission spectrometry*, *Anal. Chim. Acta* **2002**, 471, 121-126.
- [126] Zhang, X., Koropchak, J. A., *Direct chromium speciation using thermospray: Preliminary studies with inductively coupled plasma mass spectrometry*, *Microchem. J.* **1999**, 62, 192-202.
- [127] Hachimi, A., Van Vaeck, L., Poels, K., Adams F., Muller, J. F., *Speciation of chromium, lead and nickel compounds by laser microprobe mass spectrometry and application to environmental and biological samples*, *Spectrochim. Acta B* **1998**, 53, 347-365.
- [128] Jeannot, M. A., Cantwell, F. F., *Solvent microextraction into a single drop*, *Anal. Chem.* **1996**, 68, 2236-2240.
- [129] Shioji, H., Tsunoi, S., Harino, H., Tanaka. *Liquid-phase microextraction of tributyltin and triphenyltin coupled with gas chromatography–tandem mass spectrometry Comparison between 4-fluorophenyl and ethyl derivatizations*, *J. Chromatogr. A* **2004**, 1048, 81-88.
- [130] Xia, L., Hu, B., Jiang, Z., Wu, Y., Li, L., Chen, R., *8-Hydroxyquinoline–chloroform single drop microextraction and electrothermal vaporization ICP-MS for the fractionation of aluminium in natural waters and drinks*, *J. Anal. At. Spectrom.* **2005**, 20, 441-446.
- [131] Kántor, T., *Optimization of the electrothermal vaporization conditions for inductively coupled plasma excitation spectrometry: Selective volatilization versus covolatilization approaches*, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1996**, 355, 606-614.
- [132] Leidenfrost, J. G., *On the fixation of water in diverse fire*, *Int. J. Heat Mass Transfer* **1966**, 9, 1153-1166.
- [133] Gáspár, A., Sógor, Cs., Posta, J., *Possibilities for the simultaneous preconcentration and flame atomic absorption spectrometric determination of Cr(III) and Cr(VI) using a C18 column and sorption loop*, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1999**, 363, 480-483.
- [134] Posta, J., Berndt, H., Luo, S. K., Schaldach G., *High-performance flow flame atomic absorption spectrometry for automated on-line separation and determination of Cr(III)/Cr(VI) and preconcentration*, *Anal. Chem.* **1993**, 65, 2590-2595.
- [135] *Thermocouple Tables*, <http://www.temperatures.com/tctables.html>.
- [136] Posta, J., Szűcs, L., *The effect of alkali- and alkali earth metal salts on the atomization of some transition metals in acetylene-air flame*, *Acta Chimica Hungarica* **1989**, 126, 325-332.

- [137] Jackson, K. W., ed. *Electrothermal atomization for analytical atomic spectrometry*; Wiley: New York, 1999.
- [138] Gambasidze, L. M., Davydova, S. L., Posta, J., Rapoport, L. M. *Device for continuous investigation of kinetic of the liquid-phase reactions, Soviet patent, 1061580/0983*
- [139] Posta, J., Gambasidze, L. M., Davydova, S. L., Rapoport, L. M. *Készülék folyadék fázisú reakciók folyamatos követésére, Magyar szabadalom, 194071/1988*
- [140] *Kandidátusi értekezés*, Posta, J.: Debrecen, 1989.
- [141] Dyg, S., Cornelis, R., Griepink, B., Quevauviller, P., *Development and interlaboratory testing of aqueous and lyophilized Cr(III) and Cr(VI) reference materials, Anal. Chim. Acta* **1994**, 286, 297-308.
- [142] Houba, V. J. G., Novozamsky, I., Huijbregts, A. W. M., van der Lee, J. J., *Comparison of soil extractions by 0.01 M CaCl₂, by EUF and by some conventional extraction procedures, Plant Soil* **1986**, 96, 433-437.
- [143] *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solution*, Pourbaix, M.; Pergamon: London, 1966.
- [144] Posta, J., Alimonti, A., Petrucci, F., Caroli, S. *On-line separation and preconcentration of chromium species in seawater, Anal. Chim. Acta* **1996**, 325, 185-193.
- [145] Kieber, R. J., Willey, J. D., Zvalaren, S. D., *Chromium speciation in rainwater: Temporal variability and atmospheric deposition, Environ. Sci. Technol.* **2002**, 36, 5321–5327.
- [146] Hála, J., Navrátil, O., Nechuta, V., *The solvent extraction of ion-pairs II, J. Inorg. Nucl. Chem.* **1965**, 28, 553-561.
- [147] Zinovyev, S. S., Perosa, A., Tundo, P., *Liquid-phase and multiphase hydrodehalogenation of halobenzenes over Pd/C: Reaction selectivity and inhibition/promotion effects by the quaternary salt, J. Catal.* **2004**, 226, 9-15.
- [148] Adam, J., Pribil, R., *Extraction with long-chain amines-II, Talanta* **1971**, 18, 91-95.
- [149] Scribner, W. G., Treat, W. J., Weis, J. D., Moshier, R. W., *Solvent extraction of metal ions with trifluoroacetylacetone, Anal. Chem.* **1965**, 37, 1137-1142.
- [150] Isshiki, K., Sohrin, Y., Karatani, H., Nakayama, E., *Preconcentration of chromium(III) and chromium(VI) in sea water by complexation with quinolin-8-ol and adsorption on macroporous resin, Anal. Chim. Acta* **1989**, 224, 55-64.

Köszönetnyilvánítás

Ezúton is kifejezem köszönetemet Dr. Posta József egyetemi tanárnak, témavezetőmnek, a Környezeti és műszeres analitikai kémiai doktori alprogram vezetőjének. Akinek sokoldalú szakmai segítségével sikerült elvégeznem a doktori munkámat.

Köszönetet mondok Dr. Joó Ferenc egyetemi tanárnak, a Kémia Doktori Iskola vezetőjének, hogy lehetővé tette tanulmányaim folytatását a Debreceni Egyetem Kémia Doktori Iskolájában.

Köszönetemet fejezem ki Dr. Sóvágó Imre és Dr. Fábián István egyetemi tanároknak, amiért lehetővé tették, hogy doktori munkámat a Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszéken készíthessem el.

Köszönettel tartozom Dr. Papp Lajos professzor emeritusnak és Dr. Gáspár Attila egyetemi adjunktusuknak

Köszönettel tartozom Nagy István vegyészmérnöknek és Barcsa Gáborné vegyésztechnikusnak a szakmai segítségükért.

Köszönetemet fejezem ki Karosi Roland és Kapitány Sándor doktoranduszoknak, továbbá Nagy Alida és Nagy Dávid diplomamunkázóknak a munkám elvégzéséhez nyújtott segítségükért.

Köszönettel tartozom a Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék Műszeres és Környezetanalitikai Részleg valamennyi volt és jelenlegi tagjának a barátságos légkörét és segítségükért.

Mintaelőkészítési és mintabeviteli módszerek fejlesztése krómspeciációs elemzésekhez

Értekezés a doktori (Ph.D.) fokozat megszerzése érdekében
a kémia tudományágban

Írta: Béni Áron okleveles vegyész

Készült a Debreceni Egyetem Kémiai tudományok doktori iskolája
(Környezeti és műszeres analitikai kémiai programja) keretében

Témavezető: Dr. Posta József egyetemi tanár

A doktori szigorlati bizottság:

elnök:	Dr. Farkas Etelka	
tagok:	Dr. Paksy László	
	Dr. Papp Lajos	

A doktori szigorlat időpontja: 2007. február 07.

Az értekezés bírálói:

Dr.		
Dr.		
Dr.		

A bírálóbizottság:

elnök:	Dr.		
tagok:	Dr.		
	Dr.		
	Dr.		
	Dr.		

Az értekezés védésének időpontja: 200...