

Bevezetés

1978 óta dolgozom a Magyar Állami Földtani Intézet kémiai laboratóriumában, és ebben az időszakban folyamatosan fejlesztettem a laboratórium analitikai módszereit, beleértve a mintavételi, terepi tartósítási és a mintaelőkészítési eljárásokat is. A kémiai laboratórium zömében klasszikus módszereinek átalakítása során először atomabszorpciós spektrometriás eljárások kidolgozása és bevezetése volt a feladatom a rutin analitikai gyakorlatba. A láng, az elektrotermikus atomizációs, a hidridfejlesztéses és hideggőzös technikával meghatározható elemek mérésére dolgoztam ki analitikai módszereket. Ezeknek az immár új, műszeres analitikai technikáknak a bevezetésével elindult mérési módszereink folyamatos fejlesztése valamennyi geológiai mintatípus (kőzet, érc, víz, talaj, patakhordalék stb.) meghatározása esetén. Különösen nagy jelentőségű volt a higanynak a meghatározása lúgos közegben végzett ónkloridos redukciót követő hideggőzös atomabszorpciós módszerrel, mert ez lehetővé tette a higany zavarásmentes meghatározását nemesfémek jelenlétében is.

A fejlesztés a nyolcvanas évek végétől az ICP-AES módszerek bevezetésére irányult. Ez a technika fokozatosan váltotta fel először a lángatomizációs atomabszorpciós, később a CMA (concomitant metals analyzer) egység alkalmazásával a hidridfejlesztéses AAS módszereket is. Az ICP-AES bevezetése gyökeresen átalakította elemzési rendszerünket, ma lényegében valamennyi minta elemzésében ez a technika jelentős szerepet játszik mind a főkomponensek tartományában, mind a nyomelemek mérésében.

Egy, a gyártó céggel kötött együttműködés keretében vizsgáltam a Jobin Yvon cég által kifejlesztett és forgalmazott CMA-ICP-AES technika alkalmazhatóságát geológiai és környezetanalitikai feladatoknál a hidridképző elemek és a hagyományos porlasztással bejuttatott elemek egyidejű meghatározására. Bár a gyártó cég évek óta árulja a berendezést, nem végeztek szisztematikus kutatásokat a mátrixhatások nagyságáról és azok kiküszöbölésének módjairól. Ebben a munkában a különböző geológiai és környezetanalitikai minták (víz, talaj, kőzet, patakhordalék, artéri üledék, szállópor) analízise során tapasztalható mátrixhatásokat tanulmányozom és kijelölöm a CMA egység használatának korlátait. A mátrixhatások tanulmányozása azért nehéz feladat ebben az esetben, mert a CMA egységgel a módszer kétszeresen is multielemes technika. Egyszerre kell figyelembe venni a hidridfejlesztésnél és a hagyományos porlasztásnál fellépő zavarásokat és megtalálni az egyidejű alkalmazáshoz szükséges kompromisszumokat. A dolgozatban az As, Sb, Se és Hg meghatározásával foglalkozom, mert a hidridtechnikával meghatározható elemek közül ezek mérése a leggyakoribb feladat intézetünkben.

Az ország első induktív csatolású plazma tömegspektrométere (ICP-MS) a mi laboratóriumunkban kezdte meg működését 1992-ben. Ezt a berendezést elsősorban vízminták nyomelem tartalmának meghatározására használjuk, illetve kőzetminták ritkaelem tartalmát (ritkaföldfémek, platinacsoport elemei, nehezen párologó elemek, nehézfémek, stb.) mérjük vele. A kilencvenes évek végére kifejlesztettem és

bevezettem a ritkaföldfémek meghatározására alkalmas analitikai módszert, mely magában foglalja a megfelelő mintaelőkészítést is.

1994-től a kémiai osztály vezetőjeként a módszerfejlesztéseken kívül feladatom volt egy olyan elemzési rendszer kialakítása, melyben a felmerülő geoanalitikai igényeket folyamatosan kielégítjük oly módon, hogy a több éven át tartó geokémiai felmérések során óhatatlanul bekövetkező fejlesztések, módszer-illetve műszerváltások harmonikusan illeszkedjenek egymáshoz. A közelgő EU csatlakozás sürgette annak fontosságát, hogy az európai geológiai intézetek analitikai módszereit harmonizáljuk, hiszen a geokémiai határok nem esnek egybe az országhatárokkal, és az egyes laboratóriumokban született elemzési eredmények, a geokémiai háttérértékek és anomáliák kölcsönösen elfogadhatók kell, hogy legyenek egymással. Ezekkel a kérdésekkel foglalkoztam egy 3 éves európai uniós INCO-Copernicus projekt (A nemzetközi környezetvédelmi monitorozás minőségbiztosítási kérdéseinek garantálásához szükséges analitikai módszerfejlesztések) keretében. A projekt eredményei hozzásegítettek ahhoz, hogy ICP-AES kalibrálási módszereinket felülvizsgáljam és átalakítsam úgy, hogy eredményeink elfogadhatók legyenek a projekt igényei számára.

A hazai arzénos rétegvizek kutatása nagyon fontos feladat, hiszen nagy tömeget érint, és a probléma nem utolsósorban a közelgő EU csatlakozás miatt igen komoly gazdasági kérdéssé vált. A felszín alatti vizekben az egészségügyi határérték már Magyarországon is $10 \mu\text{g/l}$ a korábbi $50 \mu\text{g/l}$ helyett. Korábban Magyarországon nem mérték az arzén különböző oxidációs állapotának koncentrációit az arzénos vizekből (illetve nem helyszíni tartósítást követően), ezért fontos feladatnak éreztem, hogy az arzénfajták meghatározását bevezessem a MÁFI laboratóriumában. A különböző arzénfajták ismerete fontos az eltérő toxicitás miatt, de jelentős gazdasági szempontból is, mert az arzénmentesítési technológiáknál eltérő az As^{3+} és az As^{5+} adszorpciós képessége. Geokémiai szempontból pedig azért nagy jelentőségű, mert az arzénos vizek képződéséhez nyújt információkat az $\text{As}^{3+}/\text{As}^{5+}$ arány ismerete.

A doktori értekezésben ennek a fejlesztési munkának néhány fejezetét mutatom be, melyben módszerfejlesztések, minőségbiztosítási kérdések és geokémiai értékelések egyaránt megtalálhatók. A közös „gondolati ív” a geoanalitika, mint a geológia, geokémia, környezeti kémia, ásványtan számára adatokat szolgáltató analitikai rendszernek a bemutatása, azoknak az analitikai újdonságoknak, finomításoknak a tárgyalása, melyek miatt rendszerünk egyedi, de a többi rendszerrel egyben harmonizáló, összevethető. A dolgozatban az utolsó 6-8 év kutatási eredményei szerepelnek.

A dolgozat új tudományos eredményei

A geológiai minták ICP-AES meghatározásánál jelentkező, főkomponensek okozta mátrixhatások kiküszöbölésénél a fő problémát az okozza, hogy a minták meglehetősen változatos összetételűek, így az általános analitikai alapelv: miszerint a kalibráló standardok minél jobban közelítsék meg a mérendő minták összetételét csak korlátozottan teljesíthető. Nagy sorozatok esetén a standard addíció túlságosan időigényes megoldás, a minták hígítása a biztonságos mátrixmentes tartományba pedig azért nem célravezető, mert az alacsony koncentrációban előforduló nyomelemek (Cd, Mo, esetenként Pb, Co, Ni stb.) meghatározásához az ICP-AES módszer nagy hígításban már nem elég érzékeny.

Szilárd geológiai minták nyomelemeinek ICP-AES meghatározása alkalmával az általam alkalmazott mintakonzentráció (5g/l) esetén a főelemek már mintegy 15-25%-os depressziót okoznak a mért nyomelemekre az alkalmazott elemtől, ill. az analitikai vonaltól és a plazmaparaméterektől függően. Amennyiben a korábban megszokott kevert kalibráló oldatokat alkalmazom a kalibrációhoz, és csak a feltárószert pótlom a megfelelő mennyiségben, fenti mértékben alámérem a nyomelemeket. A főkomponensek okozta jelcsökkentő hatás kiküszöbölése céljából egy átlagos szilikát összetételű standard közetmintát használtam a kalibrációhoz (ugyanazt a mintaelőkészítést alkalmazva, mint a tényleges mintáknál). Ez a módszer lényegesen egyszerűbb, mintha az alapanyagtól függően próbálnék főkomponens illesztést végezni, és a belső standard egyfajta alternatívájának tekinthető, tudomásul véve, hogy ez is, és a belső standard alkalmazása is jó gyakorlati eredményeket nyújtó kalibrálási technika, de mindkettőnek megvannak a maga korlátai. Az általam alkalmazott kalibrálási technika használhatóságát bizonyítják az ISE körelemzés 1998-as és 1999-es mintáinak eredményeit tartalmazó jelentések, amelyekben a MÁFI eredmények jó egyezést mutatnak a hiteles értékekkel. Eltéréseim a hitelesnek elfogadott értékektől minden esetben a tűrési határon belül voltak, és nem mutattak egyirányú eltérést („z” próba alkalmazása során a Z-próba értékek minden esetben 2 alatt maradnak ($Z\text{-próba} = \frac{X_{\text{mért}} - X_{\text{átlag}}}{SD}$), ami jó egyezést jelent).

A CMA egység vizsgálata során módszereket dolgoztam ki, melyekben optimalám a meghatározási paramétereket attól függően milyen mintákat akarok elemezni, és hogy ehhez milyen típusú mátrixhatásokat kell kiküszöbölni vagy csökkenteni.

Vízminták mérésénél vagy nagy nátrium-borohidrid koncentrációt alkalmazva minimálisra csökkentem a különböző oxidációs állapotokból származó mátrixhatásokat az arzén és antimon meghatározásánál, vagy tudatosan kiválasztom, hogy az alacsonyabb vagy a magasabb oxidációs állapotban kívánom ezt a két elemet mérni. Ez utóbbi esetben biztosítani kell, hogy a változó oxidációs állapotú hidridképzők a megfelelő oxidációs állapotban legyenek mind a kalibráló oldatok, mind a minták esetében.

Közet, talaj, patakhordalék mintáknál a feltárás oxidatív voltát kihasználva egy lépésben lehet mérni az arzént és antimont a többi elemmel, csak gondoskodni kell

arról, hogy a kalibráló oldatokban is a magasabb oxidációs állapotban legyenek ezek a hidridképzők.

Előnye a CMA technikának, hogy a H_2 gáz jelenléte miatt javul a plazmában az energiatranszport; robusztusabb, kevésbé mátrixérzékeny lesz a plazma. A hidrogén hatása elsősorban annak tulajdonítható, hogy a hidrogénnek nagyobb a hővezető képessége mint az argonnak, ezért a plazma és az aeroszol között javul az energiatranszport, a cseppek dehidratálódása pedig energiatranszfer kontrolált folyamat.

A BGR (Német Geológiai Intézet) munkatársaival együttműködve terepi tartósítási módszert használva meghatároztam az As^{3+}/As^{5+} arányt egy 27 kutat tartalmazó Békés-megyei szelvény mintáiból. Az As^{5+} magas pH értéken (pH=10,5) megköthető anioncserélő oszlopon, míg a többi részecske (As^{3+} és a szerves arzénszármazékok) megkötés nélkül áthaladnak az oszlopon. Az As^{5+} csak közvetlenül a mérés előtt lett leoldva az oszlopról.

A kőzetek ritkaföldfém-koncentrációinak meghatározása és a ritkaföldfém-profilok vizsgálata nagyon hasznos eszközök a geokémiai és petrogenetikai folyamatok megértésében. A ritkaföldfém-tartalmak és azok lefutása fontos információkat nyújtanak a kőzetek keletkezése idején fennálló geológiai környezetről. Észak-Erdélyből származó szeparált glaukonit mintákat vizsgálva meghatároztam a ritkaföldfém profilokat, melyekből megállapítható volt, hogy a különböző korú, de azonos származású anyakőzetekből preparált glaukonitok élesen elkülönülnek a hasonló korú, de más származású glaukonitoktól. Három különböző mintaelőkészítési módszert fejlesztettem ki a ritkaföldfémek ICP-MS meghatározására.

Új tudományos eredmények tézispontokba foglalva

1. Megállapítottam, hogy a burkológáz áramlási sebességének alacsony értéken tartásával (0.2 l/perc) lényegesen mátrixfüggetlenebb, robusztusabb plazmabeállítás érhető el, a nátrium koncentrációjának hatása elhanyagolható a kálium emissziós intenzitására. Természetes vizek elemzésénél meghatároztam azt a koncentráció tartományt, melyben az általam alkalmazott plazmaparaméterek mellett a főelemeknek (Ca, Mg, Na) egymásra, és a nyomelemekre kifejtett jelcsökkentő hatása elhanyagolható. Amennyiben az egyes főelemek mennyisége nem haladja meg a 250 mg/l értéket, kevert kalibráló standardokkal közvetlenül, belső standard ill. standard addíció nélkül is megfelelő eredményeket kapunk.

2. Kőzetek, talaj ill. patakhordalék minták teljes nyomelem tartalmának méréséhez új kalibrációs eljárást alkalmaztam, melynek során egy megfelelően megválasztott átlagos szilikát összetételű standard kőzetmintát használva a kalibrációhoz (ugyanazt a mintaelőkészítést alkalmazva, mint a tényleges mintáknál), jó eredményeket értem el standard addíció, ill. belső standardok alkalmazása nélkül is. Bebizonyítottam, hogy a főelemek okozta plazmaeredetű mátrixhatások az általam alkalmazott plazmaparaméterek és oldatkonzentrációk mellett nem függenek jelentősen a kőzet ill. talajminták összetételétől, mivel a teljes főkomponens tartalom összege állandónak tekinthető. A közvetlen kalibráció egyaránt jól alkalmazható karbonátos és szilikátos mintáknál.
3. Megállapítottam, hogy a CMA-ICP-AES technika a hidridképző elemek esetében különösen érzékeny a minta saját savasságára. Annak ellenére, hogy nagy feleslegben adagolunk savat a módosított ködkamra (reakciótér) aljára, ha a minta saját pH-ja nagyobb a pH=2-es értéknél, az arzén és az antimon 30-50%-al magasabb jelet ad, mint a megszokott 2-es pH-jú minták és kalibráló oldatok esetében. A Hg-ra nem volt hatása a savasságnak, a Se pedig növekvő jelet ad a minta csökkenő pH-jával. Fokozott gondot kell tehát fordítani a minta saját savasságának állandó értéken tartására.
4. Meghatároztam a hidridképző elemek oxidációs állapotának szerepét az analitikai jelre 1% NaBH₄ koncentrációt alkalmazva. Az As³⁺ esetén 12-szeres, As⁵⁺ esetén 8-szoros, Sb³⁺ nál 20-szoros, Sb⁵⁺nél 8-szoros érzékenységnövekedést kaptam a hagyományos porlasztású meghatározással szemben. A Se esetében csak a Se⁴⁺ hidridaktív, ott 10-szeres, a Hg-nál pedig 16-szoros érzékenységnövekedést értem el. Standard hamuminták oxidatív feltárása után bebizonyítottam, hogy az arzén és az antimon megfelelő pontossággal mérhető mind a kevésbé érzékeny magasabb oxidációs állapotban, mind előredukciót követően az alacsonyabb oxidációs állapotban a hagyományos porlasztással meghatározható elemekkel együtt.
5. Optimaltam a meghatározási paramétereket attól függően, mely típusú zavarásokat akarok minimalizálni. Megállapítottam, hogy nagy nátrium-borohidrid koncentrációt alkalmazva (1.5-2.0%) minimálisra csökkenthető az arzén és antimon különböző oxidációs állapotából eredő jelkülönbség, ezzel el lehet kerülni az előredukció alkalmazását, és lehetővé válik az arzénnek és az antimonnak a többi hidridképzővel és a hagyományos porlasztással meghatározható elemekkel való együttes mérése. Ebben a redukálószer koncentráció tartományban már

nagyobb ugyan a szórás, de még a tolerálható szinten belül van (kb. 2 rel.%).

6. Megállapítottam, hogy szilárd minták oxidatív feltárása során a Se minden esetben Se^{6+} -vá oxidálódik, ami hidrid-inaktív. Ezért a Se csak óvatos előredukció (5mólos HCl-val történő forralás) után mérhető a CMA-val Se^{4+} formában, célszerűen külön mérés során. Emiatt a szelénnek a többi hidridképzővel és a hagyományos porlasztással meghatározható elemekkel való együttes mérése nem oldható meg.
7. Bebizonyítottam, hogy a higany CMA-ICP-AES mérése során nem jelentkezik a nemesfémek amalgámképződésen keresztül megnyilvánuló depressziós, esetenként teljesen gátló hatása, és a higany jele nem függ kimutatható mértékben a minta saját savasságától, illetve az oxidáló – vagy redukálószer jelenlététől, ezért a módszer alkalmas a higanynak, mint geokémiai indikátorelemnek a többi elemmel való egyidejű mérésére. Megállapítottam, hogy a higanytartalom meghatározható nyitott, királyvizes feltárás során, a Hg^{2+} nem illan el vízfürdön szárazra párolva a mintát.
8. Megállapítottam, hogy a CMA-ICP-AES mérés során a plazmába jutó hidrogén gáznak a plazma robusztusságára hatása van, a hidrogén gáz jelenlétében az atomvonalakra ható Ca depresszió nem változik kimutatható mértékben, az ionvonalakra ható depresszió pedig mintegy 2.4 %-al csökkent, a plazma robusztusabb lett. Ezt alátámasztja a MgII/MgI arányban bekövetkezett növekedés is, a robusztusság mérőszámának tartott hányados értéke 9.42-ről 10.20-ra nőtt.
9. Megállapítottam, hogy a kalcium okozta jelcsökkenés mértéke a közvetlen porlasztással mérhető elemeknél (Cu, Zn, Pb, Co, Ni, Cd stb.) jelentős mértékű (2000 mg/l Ca jelcsökkentő hatása 13-17%) a hidrogén gáz jelenlétében is, a hidridképző elemeknél viszont sokkal kisebb a depresszió (<5%), mivel a gázalakú hidrideket könnyebb atomizálni, mint az oxid vagy klorid formában beszárado részecskéket.
10. Megállapítottam, hogy az általam vizsgált Békés megyei arzénos vizek eredetére jól illik a feltételezett genetikai modell, miszerint a reduktív környezetben, az oxihidrátokon adszorpciósan felhalmozódott arzén mobilizációját a későbbi reduktív bomlás, illetve ezzel párhuzamosan az amorf oxihidrátok kristályosodásával együttjáró szorpciós kapacitás csökkenés okozza (ezt az alacsony redoxpotenciál, kis nitrát és szulfátkoncentráció, esetenként nagy vas és ammóniakoncentráció támasztja alá). Ez a genetika közeli rokonságban van az irodalomban alaposan tárgyalt, sok millió embert érintő bangladeshi arzén-

előfordulásokkal. Az oxianionképzők közül a bór és a molibdén is nagy koncentrációban van jelen ezekben a mintákban, amely viszont esetenként enyhén oxidáló közeget jelez a remobilizációs fázisban.

11. Magyarországon korábban nem alkalmazott terepi tartósítási módszert használva meghatároztam az $\text{As}^{3+}/\text{As}^{5+}$ arányt, mely nagyon jó eszköz lehet a későbbi kutatások számára a vizek redoxiállapotának jellemzésére mint geokémiai indikátor, és fontos adat az eltérő toxicitás, és az eltérő adszorpciós képesség miatt (arzénmentesítési technológiák számára). Bár a vizsgált vizekben a pH és az Eh igen szűk koncentrációtartományban mozgott (pH: 7.5-8.3, Eh: (-15)-(-182) mv), az $\text{As}^{3+}/\text{As}^{5+}$ arány 22.8-88.0%-os tartományban változott.
12. Bebizonyítottam, hogy a vizsgált vizek esetében a szerves arzénvegyületek mennyisége elhanyagolható, az arzén döntően arzenit és arzenát állapotban van jelen. Ezért az alkalmazott módszer alkalmas az $\text{As}^{3+}/\text{As}^{5+}$ arány meghatározására anélkül, hogy csatolt analitikai technikákat kellene a jövőben alkalmazni (HPLC-HG-AAS, HPLC-ICP-MS, stb). A módszer emiatt alkalmas a már meglévő analitikai hálózat bővítése nélkül nagy mintaszámban végzett meghatározásokra (megyei vízművek laboratóriumai, közegészségügyi hálózat, MÉM-NAK laboratóriumok stb).
13. Három különböző feltárási módszert fejlesztettem ki kőzetminták ritkaföldfém tartalmának meghatározására (kétféle kevert savas és egy nagy tisztaságú LiBO_2 -os) feltárás. Ezek mindegyike a feltárást követő ICP-MS meghatározással együtt alkalmasnak bizonyult a ritkaföldfémek megfelelő pontosságú és érzékenységgű mérésére. Megállapítottam, hogy a hagyományosnak mondható, két lépésben végzett $\text{HCl-HNO}_3\text{-H}_2\text{F}_2\text{-H}_3\text{BO}_3$ -as mikrohullámú feltárás nem bizonyult elég hatékonynak az agyagpala nehéz ritkaföldfém tartalmának kioldására, mivel azok ellenálló ásványokban dúsulnak. Általánosan is kijelenthető, hogy az ellenálló ásványok tökéletes oldatba viteléhez lúgos ömlesztés, vagy nagyobb hőmérsékletű mikrohullámú feltárás szükséges (mint például az egy lépésben végrehajtott: $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{F}_2\text{-H}_3\text{BO}_3$ -as mikrohullámú feltárás).
14. A ritkaföldfém tartalmak és a ritkaföldfém profilok a glaukonitok képződési körülményeinek fontos indikátorai. Észak-Erdélyből származó szeparált glaukonit mintákat vizsgálva megállapítottam a ritkaföldfém profilokat. A különböző korú, de azonos származású anyakőzetekből preparált glaukonitok élesen elkülönülnek a hasonló korú, de más származású glaukonitoktól. A vizsgálatban szereplő glaukonitok normált ritkaföldfém eloszlási görbéinek lefutása alapján két csoportba

sorolhatók a vizsgált minták Az első csoport mintái magas ritkaföldfém tartalommal és enyhe pozitív cérium anomáliával rendelkeznek, míg a második csoportba tartozó minták viszonylag alacsony ritkaföldfém tartalmat, és egy kivétellel enyhe negatív cérium anomáliát mutatnak.

Introduction

I have been working for the Geological Institute of Hungary since 1978. In this long period the analytical methods were continuously developed including the sample preparation and the sample conservation on the field. At the beginning of the eighties I had to substitute the classical analytical (gravimetric and titrimetric) techniques by atomic absorption spectrometry. Lots of research and development were introduced at the flame, graphite furnace and cold vapour Atomic Absorption techniques. The determination of mercury in strongly alkaline medium by cold vapour AAS was especially important because of the interference free determination of mercury in the presence of noble metals.

After purchasing an ICP-AES instrument at the end of the eighties most of our AA methods were substituted by ICP-AES and later on by CMA-ICP-AES (Concomitant metals analyzer-ICP-AES) methods.

Within the frameworks of Jobin Yvon Company I have tested a CMA unit for the analysis of geological and environmental samples by CMA-ICP-AES technique. Although JY have had the CMA available for some years, no previous detailed investigation had been made for the use of the CMA for a variety of different matrices, or the parameters that would give good results. In this work I did a thorough investigation of various parameters for the CMA hydride generator. The CMA with various matrices including waters, sewage, soils and river sediments was studied. Investigation of the matrix effects is a very difficult duty in this case since the method is doubled multielement technique which requires lots of compromises for the elimination of matrix effects at the normal and the hydride forming elements as well. In this dissertation the As, Sb, Se and Hg were investigated because they are the most important elements for our geological and environmental applications.

The first ICP-MS instrument in Hungary was installed in the laboratory of the Geological Institute of Hungary in the year 1992. The determination of the REE including the necessary sample preparation methods were developed and inserted into our analytical system at the end of nineties.

Since 1994 as head of the element analytical laboratory I had to introduce an analytical system where the former and the up to date analytical methods harmonize with each other and with the analytical methods of the laboratories of the other European geological institutes. The results of a three years INCO-Copernicus project (Development of analytical procedures to guarantee quality assurance in international environmental monitoring) helped me to critically evaluate and modify our calibra-

tion strategy at ICP-AES technique to produce accepted analytical results by the other geoanalytical laboratories.

Investigation of arsenic waters in Hungary is a very important duty, because 20% of the area of the country is affected. Formerly the arsenic speciation was not done followed by field conservation methods. A simple field method was developed for the determination of the two valency states of arsenic, the As^{3+} and the As^{5+} , which are very promising parameters to understand the genesis and geochemistry of arsenic waters in Hungary. The knowledge of the As^{3+} and As^{5+} concentration is also useful because of their different toxicity and the different adsorption behaviour at arsenic releasing technologies.

In this dissertation the main results are introduced of the last 6-8 years research and development. The common point is the introduction of our analytical system producing data for geology, geochemistry, environmental chemistry and mineralogy and the presentation of our analytical developments which made our system acceptable for the laboratories of the other european geological surveys.

New scientific results of the dissertation

The main problem at the elimination of matrix effects caused by the major components at the ICP-AES determination of geological samples is originating from the huge variety of the samples. The matrix matching is very difficult because of the different composition of the different geological samples (carbonates, silicates, ores and so on). At routine analysis the standard addition method is too time consuming, the dilution into the relatively matrixfree range is not satisfactory since the determination of the trace elements (Cd, Mo, Pb, Ni, Co) of rock samples at high dilution rate is not sensitive enough.

At the ICP-AES analysis of rocks (soils, stream sediments, other solid samples) using 5 g/l sample concentration the major components depress the intensity of the trace elements by 15-25% depending on the analytical lines and the plasma parameters. If our calibration standards were matched only by the decomposition chemicals and mixed calibration standards were used for the calibration the trace elements were under analyzed by this rate. For the elimination of matrix effects caused by the major components an average silicate standard with relatively high trace element content was used for the calibration after the same sample decomposition method for the samples and the silicate standard. This method is much simpler as if matrix matching was used depending on the major element content of the different types of samples, and can be considered as an alternative of the internal standard method. This method and the internal standards are good calibration techniques, but both of them have some limitation. Participating in the INCO-Copernicus project our results of the ISE program were accepted in the year of 1998-1999 when I used this new calibration technique. All the results were within the accepted limits and the systematic error disappeared. At the Z-probe calculation all the "Z" values were under 2, which is the accepted limit ($Z = (X_{\text{measured}} - X_{\text{average}}) / \text{SD}$).

For testing the CMA unit methods were developed to optimize the parameters depending what kind of samples should be analyzed and what kind of matrix effects should be eliminated or minimised.

Analysing natural waters there are two possibilities: either using high NaBH_4 concentration for the arsenic and antimony determination minimizing the effect of the different oxidation state, and do not care them, or one should decide to perform the analysis in the low or the high oxidation state. In this last case the samples and the calibration standards should be in the same oxidation states.

Analyzing solid samples utilizing the oxidative circumstances of the sample decomposition the arsenic and antimony can be analyzed at the same analytical run with the other elements, just the standards should be oxidized as well.

Another advantage of the CMA-ICP-AES technique: in the presence of H_2 (0,011 l/min) better energy transport and a more robust, less matrix dependent plasma can be found. It is because the hydrogen has better thermal conductivity comparing to the argon and the energy transport is increasing between the plasma and the aerosol, and the dehydration of the particles is energy transfer controlled.

Investigation of arsenic waters in Hungary is a very important duty, because 20% of the area of the country is affected. The health limit is 10 $\mu\text{g/l}$, after the former 50 $\mu\text{g/l}$.

Formerly the arsenic speciation was not done from this affected area, or at least not followed by field conservation methods. A simple field method was developed for the determination of the two valency states of arsenic, the As^{3+} and the As^{5+} . 27 of Békés County arsenic waters were conserved for the speciation, and analyzed for a lot of major and trace elements. This job was done in cooperation with the colleagues of BGR (Geological Survey of Germany). The As^{5+} can be retained on an anion exchange resin at high pH value (pH=10.5), the other species (As^{3+}), and the organic arsenic compounds) pass through the column. Dowex 1*8 (100-200 mesh, Cl form) anion exchanger column was used for the separation. The As^{5+} was eluted from the column just before the analysis.

The determination of the rare earth element (REE) concentrations and plotting the REE patterns are very useful tools at understanding geochemical and petrogenetic processes. REE contents and patterns of the rocks deliver important information about the geological environment of the earth when they were formed. The ICP-MS technique is one of the most sensitive analytical method for the determination of the REE contents. I have determined the REE patterns of separated glauconites from North-Transylvania. The shape and downhill of the profiles strongly depend on the origin of the samples, but practically do not depend on the age of the samples.

New scientific results in thesis points

1. I have found and determined that keeping the sheath gas flow rate at low value (0,2 l/min) a much more robust plasma can be reached where the effect of sodium concentration on the potassium emission intensity is not significant. At the analysis of natural waters I have determined the concentration range, where at the applied plasma parameters the effect of the major elements (Ca, Mg, Na) on each other and the other trace elements can be neglected. If any of the major element concentration does not exceed 250 mg/l good results can be reached without using standard addition or internal standard methods.
2. I have applied a new calibration method for the determination of rock, soil and stream sediment samples. My “average major collected method” is based on a silicate standard with relatively high trace element content. This standard is used for the calibration of the trace elements after the same sample decomposition used for all the samples. I have proved, that the matrix effects caused by the major components of geological samples at the applied plasma parameters and sample concentrations do not depend on the composition of the samples, since the summa of the major elements are about the same in the case of a total decomposition. Very good results were reached at the direct analysis of different type of samples (carbonates, silicates and so on).
3. I have found that the CMA-ICP-AES technique is very sensitive for the own acid concentration of the sample. Although huge amount of HCl is pumped into the bottom of the reaction vessel, if the acid concentration of the sample itself is too low ($\text{pH} > 2$), the arsenic and the antimony gives 30-50% higher signal comparing to the well acidified samples. The Se signal is lower with lower pH, while Hg is unaffected. The conclusion is that one should keep the acid concentration the same for both samples and standards.
4. I have determined the role of the oxidation state of the hydride forming elements (As, Sb and Se) on the analytical signal using 1% NaBH_4 concentration. In the case of As^{3+} 12 times; As^{5+} 8 times; Sb^{3+} 20 times and Sb^{5+} 8 times were the increasing factor between the CMA-ICP-AES determination and the “normal” nebulization. At the Se determination only the Se^{4+} was hydride active, there the factor was 10, while at the Hg analysis 16 times was the increasing factor. Analysing standard flying ash (CEN) samples I have proved that the arsenic and antimony can be analyzed both at the higher and the more sensitive lower oxida-

tion state followed by a pre-reduction using KJ together with the non-hydride forming elements.

5. I have optimized the parameters depending what kind of matrix effects should be minimized. I have found that applying high NaBH_4 concentration (1,5-2,0%) the effect of different oxidation state of arsenic and antimony determination can be minimized, and the pre-reduction can be avoided. In this concentration range the RSD of the hydride forming elements are a bit higher, but still within the tolerable limit.
6. I have found that at the decomposition of solid geological samples by aqua regia the Se content will always be oxidized up to Se^{6+} which is hydride inactive. For this reason that Se must be pre-treated by warming with 5M HCl to convert all the Se^{6+} to the Se^{4+} oxidation state. The use of KI would be too strong for Se because it converts the Se to Se^{2+} . Because of this effect the Se can not be analyzed together with the other elements using the same sample preparation at only one analytical run.
7. I have proved that the effect of the noble metals which interfere with the determination of mercury in geological materials by CV-AAS technique is not significant at the CMA unit. At the determination of Hg by the CMA-ICP-AES method the Hg can be analyzed even with up to 100 g/t of Au present in the sample without any depression. I have also found that the mercury signal is rather irrespective of the acidity and the oxidation state of the sample, and the Hg can be analyzed together with the other elements in one analytical run. I have found that the mercury content can be analyzed after an open vessel aqua regia decomposition evaporated the samples up to dry without losing the mercury by volatilization.
8. I have found that at the CMA-ICP-AES determination the hydrogen has effect on the robustness of the plasma, although the depression caused by 2000 mg/l Ca on the atomic lines is about the same, the depression on the ionic lines is decreasing by 2,4%, the plasma became more robust. It is supported by the MgII/MgI ratio (the measure of the robustness), which has increased from 9,42 to 10,20.
9. I have found that at the normal elements (Cu, Zn, Pb, Co, Ni, Cd etc.) the depression caused by 2000 mg/l Ca is significant even in the presence of hydrogen (13-17%). This depression is much less for hydride elements (<5%), since the atomization is easier for gas hydrides comparing to the oxide or chloride particles.

10. I have found that the origin of the Békés County arsenic waters follows the supposed genetic model: the origin of the arsenic content is the result of a series of geological-geochemical events. In the course of accumulation process the iron and manganese colloids precipitate in a boggy-flood-plain environment. The arsenic follows them by precipitation as arsenates or coprecipitation on the surfaces of oxy (ferry) hydrites. Mobilization of this arsenic is caused by reductive diagenetic processes: the buried colloids and minerals decompose and the arsenic dissolve again. The arsenic dissolve by the recrystallization of the ferryhydrites as well, because it is connected with a serious decreasing of their sorption capacity. This model is supported by the low Eh value, small nitrate and sulfate concentration, sometimes the higher iron and ammonia concentration. This mechanism is similar to the formation of West Bengal and Bangladesh groundwaters. The high concentration of some oxyanions (B and Mo) indicates sometimes slightly oxidative circumstances in the remobilization process.
11. Using a simple field method for the conservation of arsenic species I have determined the ratio of $\text{As}^{3+}/\text{As}^{5+}$, which is a very promising parameter to understand the genesis and geochemistry of arsenic waters in Hungary. The knowledge of the As^{3+} and As^{5+} concentration is also useful because of their different toxicity and the different adsorption behaviour at arsenic releasing technologies. Although at the examined waters the pH and the Eh values differed in a very narrow range (pH: 7,5-8,3; Eh: (-15)-(-182) mv), the $\text{As}^{3+}/\text{As}^{5+}$ ratio changed between 22,8-88,0 %. Data of these 27 wells can be considered as basic data.
12. I have proved that in these waters the concentration of organic (methylated) arsenic compounds are very small, the arsenic exists mainly in As^{3+} and As^{5+} forms. Since the species were separated and reserved on the field, the As^{5+} and the As^{3+} can be analyzed by any analytical method later on (HG-AAS, ICP-OES and ICP-MS determinations were used in this study for arsenic determination) without using hyphenated techniques. The method is suitable for a large number of analysis in the hungarian laboratories without the expansion of their analytical capacities.
13. I have developed three different sample preparation methods for the determination of REE: two different mixed acid methods by microwave decomposition and a fusion by high purity LiBO_2 . All of them followed by the ICP-MS determination can be used for the determination of the REE by proper accuracy and sensitivity. I have proved that the decomposition by a mixture of $\text{HCl-HNO}_3\text{-H}_2\text{F}_2\text{-H}_3\text{BO}_3$ (performing in two

microwave steps) was not efficient enough for the decomposition of the heavy REE of the clay shale TB-2 standard since they are concentrated in resistant minerals. It can be generalized: perfect decomposition of resistant minerals alkaline fusion or more aggressive microwave decomposition should be used. The $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{F}_2\text{-H}_3\text{BO}_3$ microwave decomposition (performing in one microwave step) was effective enough for the decomposition of the heavy REE of the clay shale TB-2 standard.

14. REE contents and patterns are important indicators of the geological environments of the formation of glauconites. I have determined the REE patterns of separated glauconites from North-Transylvania. The shape and downhill of the profiles strongly depend on the origin of the samples, but practically do not depend on the age of the samples. There are two groups of the normalized glauconite patterns: one of them with high REE content and slightly positive cerium anomaly contains the samples originated from the Northwest, the other with low REE content and slightly negative (except one) cerium anomaly is from the southwest region.

A témával kapcsolatos publikációk jegyzéke

Cikkek folyóiratokban:

1. K. Ikrényi, A. Bartha: Effects of cooling of a nitrous oxide-acetylene burner in atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 142, 339-343 (1982)
2. A. Bartha, K. Ikrényi: Interfering effects on the determination of low concentrations of mercury in geological materials by cold vapour atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 139, 329-332 (1982)
3. Bartha A., Fügedi P.: Mélységi geokémiai kutatás előkészítése, közet és talajminták higanytartalmának (AAS) meghatározása. MÁFI évi jelentése az 1981. évről 523-530 (1982)
4. Bartha A., Fügedi P., Kuti L.: A felszinközei rétegsorok mozgékony mikroelem háztartásának vizsgálatára kidolgozott "BFK" módszer és alkalmazásának tapasztalatai. *Mérnökgeológiai Szemle*, 36, 91-106 (1986)
5. Bartha A., Fodor P.: Rétegvizek nyomelemtartalmának meghatározása atomabszorpciós és induktív csatolású plazma emissziós spektrometriás módszerrel. MÁFI évi jelentése az 1985. évről 491-498 (1987)
6. Bartha A., Fügedi P., Kuti L.: Fiatal, laza üledékek mozgékony mikrotápelem vizsgálata a Bodrogtóban. MÁFI évi jelentése az 1985. évről 165-186 (1987)
7. Bartha A., Fügedi P., Kuti L.: Szarvas térségének agrogeokémiai vizsgálatai. *Agrokémia és Talajtan*, 38, 280-282 (1989)
8. A. Bartha, É. Bertalan, P. Fodor, K. Ikrényi: AAS and ICP spectrochemical methods of micro element analysis of standard rock samples. *Fresenius Z. anal. Chem.* 334, (7), 644 (1989)
9. I. Varsányi, Zs. Fodré, A. Bartha: Arsenic in drinking water and mortality in the Southern Great Plain, Hungary. *Environmental Geochemistry and Health*, 13, 14-22 (1991)
10. A. Bartha, É. Bertalan: Determination of the Rare Earth Elements of Rock Samples by ICP-MS Using Different Sample Decomposition Methods. *Acta Mineralogica-Petrographica*, Szeged, XXXVIII, 131-149, 1997

11. Bartha A. : Analitikai rendszerek a kőzet és fémanalitikában. Nemzetközi trendek és a hazai helyzet áttekintése. Anyagvizsgálók Lapja 1998/3 86-91, 1998
12. Bartha A.: Analitikai rendszerek a kőzet és fémanalitikában. Nemzetközi helyzet, és a hazai trendek áttekintése. Magyar Kémikusok Lapja 1998. 53. Évfolyam Különszám K26-K33
13. É. Bertalan, A. Bartha: Analytical background of Carlin-type gold prospection in Hungary. Geologica Hungarica Series Geologica (1999), Tomus 24: 169-178 Carlin gold in Hungary
14. Bertalan É. és Bartha A.: A magyarországi Carlin típusú aranyércesedés kutatásának analitikai módszerei. Magyar Kém. Foly., „Török Tibor emlékszáma”, 106, 220-225 (2000)
15. É. Bertalan, A. Bartha, Mrs I. Ballók, Zs. Varga-Barna: The influence of experimental leaching conditions for the determinations of the soluble element content of soil and stream sediment samples. "International Journal of Environmental Analytical Chemistry" (In press)-2000
16. A. Bartha, I. Csalagovits, I. Horváth, U. Siewers, J. Stummeyer: Simple field method for Arsenic speciation of Békés-County arsenic waters and their geochemical characterization. "International Journal of Environmental Analytical Chemistry" (In press)-2000

Konferencia-anyagok: előadások nemzetközi konferenciákon:

1. A. Bartha, P. Fügedi, L. Kuti : "BFK"method izucsenyija pedvizsnuh koncentracij mikroelementov pripoverhnosztuh ruhluh oszadkah. Fialat Geológusok Nemzetközi Konferenciája, Smolenice, 1986
2. A. Bartha, P. Fodor : Trace element determinations of natural waters by atomic absorption and ICP spectrometry. First Conference of Indochina, Konf. Kiadvány:2, 819-825 (1986) Saigon
3. A. Bartha: Analytical Methods of Geochemical Projects in the Laboratory of the Hungarian geological Survey. "Seminar in Environmental Geochemistry " című magyar-szlovák geokémiai munkaülés Bratislava, 1995.
4. A. Bartha, É. Bertalan and T. G. Weiszbürg: Determination of the rare earth elements in rock samples by ICP-MS using different sample decomposition methods.

The 40th Hungarian Conference and 8th Hungarian-Italian Symposium on Spectrochemistry, Debrecen, Hungary, 1997, Book of Abstracts, A29

5. Vargáné Barna Zs, Ballók I, Molnár G., Bartha A.

Nagytisztaságú alumínium-oxid porok mikrohullámú feltárása és analízise ICP-OES módszerrel. The 41st Hungarian Conference on Spectrochemistry, Budapest Hungary, 1998, Book of Abstracts, 154

6. A. Bartha, I. Csalagovits, I. Horváth, U. Siewers, J. Stummeyer: Simple field method for Arsenic speciation of Békés-County arsenic waters and their geochemical characterization. The 4th Euroconference on Environmental Analytical Chemistry, 2000. Visegrad Resume book 66-68

7. A. Brennsteiner, G. A. Tyler, A. Bartha, M. Ballók: Parameters and effects of operating a concomitant metals analyzer (CMA) for hydride forming and non-hydride elements in ICP-OES. The Pittcon Conference, 2002. (1059)

8. G. Tyler, A. Bartha, M. Ballók, D. James: Parameters and effects of operating a concomitant metals analyzer (CMA) for both hydride forming and "normal" elements in ICP-OES Lecture on Eleventh Biennial Atomic Spectroscopy Symposium, 2002. Loughborough

Konferencia-anyagok: poszterek nemzetközi konferenciákon:

1. A. Bartha, J. Renner, T. Trager, G. Veréb: Matrix effects on the MTA 1527 industrial rapid analyzer in the course of analysis of vietnamese laterite bauxite samples. The Xth CANAS, Torun, 1988

2. A. Bartha, É. Bertalan, P. Fodor, K. Ikrényi: Determination of micro elements of standard rock samples by AAS and ICP techniques using three different decomposition methods. The Hungarian-Italian Spectrochemical Symposium, Veszprém, 1989

3. A. Bartha: Determination of some non-metals and metalloids in natural waters by a JY-24 sequential ICP spectrometer. The VIIth Euroanalyzis, Bécs, 1990, A1.2 P-TU-107

4. A. Bartha, É. Bertalan, P. Fodor, K. Ikrényi: Determination of micro elements of standard rock samples by ICP-AES technique using three different decomposition methods. The XIth CANAS, Moszkva, 1990, Abstracts AES-75, p.218

5. A. Bartha, P. Fügedi, L. Kuti: Determination of mobile nutrient microelements in younger loose sedimentary rocks. The XXVIIth CSI, Bergen, 1991, APO44
6. A. Bartha, É. Bertalan, T.G. Weiszbürg : Determination of the rare earth and some other trace elements in rock samples by ICP-MS using different sample decomposition methods. The Euroanalysis IX, Bologna, Tu P 44, 1996
7. T. G. Weiszbürg, É. Bertalan, Zs. Koritár, E. Sallay, A. Bartha and D. Pop: Application of Laser-ICP-MS in glaucony REE-geochemistry. EUG 9 Meeting, Strasbourg, France, 1997, Book of Abstracts 50/5P11
8. É. Bertalan, A. Bartha, Mrs I. Ballók, Zs. Varga-Barna: Role of dissolution parameters at the determination of soluble element content of soil and stream sediment samples. The 4th Euroconference on Environmental Analytical Chemistry, 2000. Visegrad Resume book 26-28
9. J. Mizák, Zs. Varga, T.G. Weiszbürg, T. Nagy, Gy.A. Lovas, A. Bartha and É. Bertalan: Separation of the 10 Å green clay mineral from the carbonatic manganese ore, Úrkút, Hungary. Minerals of the Carpathians Conference, 9-10th March 2000, Miskolc, Hungary
10. M. Kozák, B. Kiss, Z. Püspöki, R.W. McIntosh, A. Bartha, B. Kovács: Comparative Analysis of the Geochemical Emission of Natural and Artificial Objects. Environmental Geochemistry and Health, Debrecen 2002.

Konferencia-anyagok: előadások hazai konferenciákon

1. Bartha A., Ikrényi K.: Geológiai minták néhány főkomponensének AAS meghatározási problémái. (Si, Al, Ca). XXII. MSZEV előadásai, Salgótarján, 1979, 89-95, GTE kiadvány.
2. Bartha A., Ikrényi K.: Geológiai minták Hg tartalmának AAS meghatározási problémái. XXIV. MSZEV kiadványa, Miskolc, 1981, 145-147, GTE kiadvány
3. Bartha A., Fügedi P.: Geológiai minták Hg tartalmának AAS meghatározásánál felmerülő problémák vizsgálata. Anyagtudomány és Anyagtechnológia Ifjúsági Konferencia anyaga, 1981
4. Ikrényi K., Bartha A.: Atomizációs folyamatok vizsgálata N₂O-C₂H₂ lángban. XXV. MSZEV előadásai, Sopron, 1982, 88-89, GTE-kiadvány

5. Bartha A., Fügedi P., Kuti L.: Szikes tavi üledékek mozgékony nyomelemtartalmának vizsgálati módszere. Magyar Hidrológiai Társaság Előadói ülése, Budapest, 1985
6. Bartha A., Fodor P.: Rétegvizek nyomelemtartalmának meghatározása atomabszorpciós és ICP módszerrel. XXVIII. MSZEV előadásai, Eger, 1985, 25-26
7. Bartha A., Renner J., Trager T., Veréb G.: Az MTA-1527 típusú ipari gyorsanalizátoron lateritbauxitminták elemzése során tapasztalt mátrixhatások, és azok kiküszöbölési lehetőségei. Vegyészkonferencia, Pécs, 1988
8. Bartha A., Bertalan É., Fodor P., Ikrényi K.: Standard közetminták nyomelemtartalmának AAS és ICP spektrometriás meghatározása. XXXII MSZEV előadásai Sárospatak, 1989, 21-23
9. Bartha A.: Néhány nemfémes és félfémes elem meghatározása természetes vizekben JY-24 szekvens spektrométeren. XXXIII MSZEV előadásai, Szekszárd 1990, 61-64
10. Bartha A.: Beszámoló a geokémiai prospekció során a Délafrikai Geológiai Intézetben alkalmazott kémiai anyagvizsgálati módszerekről. MKE Érc és Kőzetanalitikai Szakcsoport előadói ülése, 1994
11. Bartha A.: A MÁFI kémiai laboratóriumának lehetséges szerepe a környezetvédelemben. " Milyen segítséget nyújt a földtan az önkormányzati munkához? " című konferencia, Miskolc, 1995
12. Bartha A.: Röntgenfluoreszcens elemzési módszerek a Délafrikai Földtani Intézetben. Magyarhoni Földtani Társulat Ásványtan-Geokémia Szakosztálya Budapest, 1995
13. Bartha A.: Geokémiai prospekció során alkalmazott röntgenfluoreszcens vizsgálati módszerek a Bophuthatswanai Geológiai Intézetben. A XXXVIII. MSZV Előadásai, Paks, 1995, 5-7
14. Bartha A.: A MÁFI geokémiai projektjeinél alkalmazott analitikai módszerek. MTA Spektrokémiai Munkabizottság ülése, MÁFI 1995.10. 27.
15. Bartha A., Bertalan É., Weiszbürg T.: Kőzetminták ritkaföldfém tartalmának meghatározása ICP-MS módszerrel. Vegyészkonferencia, Eger, 1996
16. Valdman I., Kovács-Pálffy P., Bartha A.: A Rotunda-Kelemen (Románia) szulfidos pipe-breccsa ércgeokémiai viszonyai. Vegyészkonferencia, Eger, 1996

17. Ballók I.-né, Bartha A., Bertala É., Vargáné Barna Zs.: Mikrohullámú feltárási technikák összehasonlítása geológiai minták ICP-AES és ICP-MS meghatározásánál. Vegyészkonferencia, Eger, 1996
18. Bartha A., Vargáné Barna Zs., Marth P., Horváth I., Ódor L., Fügedi P. U.: Ártéri üledékek higanytartalmának meghatározása AMA-254 (Advanced Mercury Analyzer) készülékkel. A XXXIX.. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés Kiadványa, 131. 0. Mosonmagyaróvár, 1996.
19. Vörös I. , Bence G. , Bartha A. , Bauxitkutató expedíció Dél-Vietnámban, 1985-87. Magyarhoni Földtani Társulat, Tudománytörténeti Szakosztály, Földtani Tudománytörténeti Nap-MÁFI, 1997.
20. Bartha A.: Analitikai Rendszerek a Kőzet és Fémanalitikában.
Analitikai Ankét-1998. Budapest Érc-Kőzet és Fémanalitikai Szakcsoport beszámoló előadása
21. Ballók I.-né, Bartha A., Bertalan É. , Horváth R.: Béres Rt Termékeinek Vizsgálata JY 70 ICP-AES Készülékkel. XVIII. Gyógyszeranalitikai Továbbképző Kollokvium, 1998. Zalaegerszeg
22. Bartha A., Bertalan É., Korpás L., Ódor L.: Carlin típusú aranyércesedés kutatása Magyarországon és annak analitikai háttere
Magyar Kémikusok Egyesülete-Analitikai Napok 1999 rendezvénye.
23. Bartha A., Csalagovits I., Horváth I., U. Siewers, J. Stummeyer: A Békés megyei arzénos rétegvizek arzénfajtái.
A 42. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlésen kiadványa: 16-19 Veszprém 1999.
24. Bertalan É., Bartha A., Ballók I.-né, Vargáné Barna Z.: Laboratóriumi módszerek harmonizációjának szükségessége talaj és üledékminták kioldható elemtartalmának meghatározásánál.
A 42. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlésen kiadványa: 125-129 Veszprém 1999.
25. A. Bartha, Mrs I. Ballók: Experiences with the CMA (concomitant metals analyzer) method using ICP-OES spectrometry. Jobin Yvon cég felhasználói ülése (JY Users Club), Budapest 2000.
26. Bartha A. és Ballók I.-né: Mátrixhatások és kiküszöbölési lehetőségeik környezeti és geológiai minták ICP-OES meghatározásánál. Vegyészkonferencia 2000 – Debrecen, konferencia kiadvány

27. Bertalan É., Bartha A., Ballók I.-né és Vargáné Barna Zs.: A kioldási paraméterek szerepe talaj és üledékminták kioldható elemtartalmának meghatározásában. Vegyészkonferencia 2000 –Debrecen, konferencia kiadvány

28. Ballók I. -né és Bartha A.: Hagyományos porlasztású és hidridtechnikával meghatározható elemek egyidejű mérése CMA (concomitant metals analyzer) módszerrel. Vegyészkonferencia 2000 –Debrecen, konferencia kiadvány

29. Vargáné Barna Zs. és Bartha A.: FOREGS minták higanytartalmának vizsgálata AMA 254 higanymeghatározó készülékkel. Vegyészkonferencia 2000 – Debrecen, konferencia kiadvány

30. Bartha A., Ballók I.-né. : Hidridképző és hagyományos porlasztással mérhető elemek CMA-ICP-AES módszerrel történő egyidejű meghatározása során szerzett tapasztalatok. 44. Magyar Színképelemző Vándorgyűlés, 2001. Baja. Konferencia kiadvány: 2-3. o.

31. Bartha A., Bertalan É., Ballók M., : Geológiai és környezeti célú vizsgálatok a MÁFI laboratóriumában Környezetvédelmi Analitikai Konferencia, Hajdúszoboszló, 2001. Konferencia kiadvány