

DEBRECENI EGYETEM
MEZŐGAZDASÁG-, ÉLELMISZERTUDOMÁNYI ÉS
KÖRNYEZETGAZDÁLKODÁSI KAR

Élelmiszertudományi, Minőségbiztosítási és Mikrobiológiai Intézet

Intézetigazgató:

Prof. Dr. Kovács Béla Róbert

**MIKROELEMNTARTALOM-MÉRÉSI MÓDSZER KIDOLGOZÁSA
BORRA, DIREKT MINTABEVITEL ESETÉN,
MULTIELEMES ICP-MS MÉRÉSNÉL**

Soós Áron

élelmiszymérnök

Konzulensek:

Andrási Dávid

PhD hallgató

Prof. Dr. Kovács Béla Róbert

egyetemi tanár, intézetigazgató

DEBRECEN

2012.

TARTALOMJEGYZÉK

BEVEZETÉS.....	4
1. TÉMAFELVETÉS	5
2. SZAKIRODALMI ÁTTEKINTÉS	6
2.1. A bor	6
2.1.1. A bor összetevőinek kémiai szerkezet szerinti csoportosítása	6
2.1.1.1. Alkoholok.....	6
2.1.1.2. Cukrok	7
2.1.1.3. Szerves savak.....	7
2.1.1.4. Egyéb alkotók.....	8
2.1.1.5. Ásványianyag-tartalom	9
2.2. Az elemtartalom-mérés jelentősége	10
2.2.1. Élettani hatás	10
2.2.1.1. Esszenciális mikroelemek.....	11
2.2.1.2. Nem esszenciális mikroelemek.....	11
2.2.1.3. Egészségügyi határértékek.....	12
2.2.2. Eredetmeghatározás	13
2.2.3. Technológiai szempontok	13
2.3. Induktív csatolású plazma tömegspektrométer	13
2.3.1. Mintabevitel.....	13
2.3.2. Plazma	14
2.3.3. Interfész.....	15
2.3.4. Ionoptika	15
2.3.5. Tömeganalizátor.....	16
2.3.6. Adatgyűjtés és adatfeldolgozás	16
2.4. Spektrális zavarások	17
2.5. Ütközési és reakciócella.....	17

2.6.	Nem spektrális zavarások (mátrixhatások)	18
2.7.	Belső standard.....	19
2.8.	A borok elemtartalmának meghatározása ICP-MS-rel.....	19
3.	ANYAG ÉS ESZKÖZ	21
3.1.	Felhasznált anyagok	21
3.2.	Felhasznált eszközök	22
3.3.	Felhasznált minták	23
4.	EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK	24
4.1.	Potenciális belső standardek spektrális zavarásának vizsgálata	24
4.2.	Időbeli jelváltozás vizsgálata	26
4.3.	Makroelemek spektrális zavarásának vizsgálata	29
4.4.	Új belső standardek kiválasztása	30
4.5.	Időbeli változás vizsgálata mosásokkal megszakított mérés esetében	30
4.6.	Szerves anyagok hatása.....	32
4.7.	Elemtartalom-meghatározás referencia-módszerrel	35
4.8.	Hígítás kiválasztása	36
4.8.1.	Hígítás kiválasztása vizes kalibráció alapján	37
4.8.2.	Hígítás kiválasztása etanolos kalibráció alapján.....	37
4.9.	Kalibrálósorok vizsgálata	38
4.9.1.	Változatlan összetételű borhoz való hasonlítás	39
4.9.2.	Tényleges elemtartalomhoz hasonlítás.....	42
4.10.	Házi borokon alkalmazás.....	45
5.	KÖVETKEZTETÉSEK ÉS JAVASLATOK	49
	ÖSSZEFOGLALÁS.....	52
	SZAKIRODALOMJEGYZÉK.....	54
	MELLÉKLETEK	56

BEVEZETÉS

Magyarország kultúrájában a borok jelentős szereppel bírnak, a szeszesital-fogyasztás egyik legjelentősebb formáját adják. A hivatásszerűen ezzel foglalkozó szőlészetek, borászatok biztosítják a hazai bortermelés jelentős részét, ám a háztájon készített borok mennyisége is számottevő. Mivel nagy a jelentősége a fogyasztás terén is, ezért a háztáji borok minőségének vizsgálata az analitika kiemelten fontos feladatát kell hogy képezze.

Az elmúlt évtizedekben nagy fejlődésen ment keresztül az analitikai kémia, új elemzési módok és ezek készülékei jelentek meg, melyekkel többek között a bor mikroelem-tartalmát is lehet vizsgálni. Az elemtartalom-vizsgálatoknak többek között az esszenciális és a potenciálisan toxikus elemek mennyiségének meghatározása miatt van nagy jelentősége, arzénre, higanyra, ólomra, kadmiumra, rézre és cinkre egészségügyi határérték is vonatkozik. Az egészségügyi vonatkozása mellett technológiai igényeket és eredetmeghatározási célt is szolgálhat a mikroelem-tartalom mérés. Ezek közé az új készülékek közé tartozik az induktív csatolású plazma tömegspektrométer (ICP-MS), melynek előnye a gyors és multielemes mérés és az alacsony kimutatási határ.

Napjainkban általános a mérést megelőző salétromsavas és hidrogén-peroxidos, mikrohullámú kezeléssel egybekötött mintaelőkészítési eljárás. Ez azt a célt szolgálja, hogy a minta szerves anyagai elroncsolódjanak, ezáltal megakadályozzuk azt, hogy módosítsa az elemek pontos mérhetőségét, mivel a szerves vegyületek zavarást okozhatnak a meghatározás során.

ICP-MS technikánál a savas roncsolás legfőbb hátránya az, hogy a mintaelőkészítést követően hígítás szükséges a készülék megóvásának érdekében, csökkentve a méréskor közvetlenül mérhető elemkoncentrációt, így egyes mikroelemek mennyisége a kimutatási határ alá is csökkenhet. Emellett időigényes, mivel előkezeléssel együtt a mintaelőkészítés közel 1 napot vesz igénybe. Korlátozza a mintaszámot a mikrohullámú roncsoló tégléjeinek, a teflonbombáknak a száma is, tehát a mintaátbocsátási sebessége is alacsony.

Hátrányaihoz hozzátartozik, hogy a sav hozzáadásával, a teflonbombába töltéssel, a nagy számú pipettázással nagyobb esélyt adunk a szennyeződésnek. A költségeket figyelembe véve elmondható, hogy a desztillált roncsolósav ára nagyjából ötszöröse az amúgy is drága, de szennyeződéseket kis mennyiségben tartalmazó savakénak.

Végül figyelembe vehetők a környezetvédelmi szempontok is, melyekben a nagy mennyiségű vegyszer és sav felhasználása miatt szintén rosszul szerepel ez a mintaelőkészítési módszer.

1. TÉMAFELVETÉS

Célkitűzésem az volt, hogy a bormintákon keresztül kifejlesszek egy gyors, hatékony, költség- és környezetkímélő mikroelemtartalom-meghatározási módszert, mellyel egyidejűleg nő a mintaátbocsátás sebessége is. A tervezett mérendő elemek közt szerepelt a Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sr, Mo, Cd, Ba és az Pb. Egy jól működő módszer esetén ez akár kiterjeszthető olyan mintákra is, ami folyékony, homogenizálható, és nem túl tömény, élelmiszeripari vonatkozásban pl. sörre, ecetre, szörpökre vagy szűrt gyümölcslevekre is.

Az új módszer fejlesztésénél a felsorolt hátrányok miatt kihagytam a roncsolásos mintaelőkészítést. Ennek következtében viszont a mintában maradnak a szerves anyagok, vagyis szerves mátrix veszi körül a mérendő elemet, mely jelentősen módosítja az elemek mérhetőségét. Ennek kiküszöbölésére több módszert is próbáltam kombinálni.

A minta hígításával csökkenthető a mátrix mennyisége, ugyanakkor kompromisszumot kell kötni, tehát nem használható túl nagy mértékű hígítás sem, amely már a vizsgálandó elemek koncentrációját a kimutatási határ alá csökkentené.

A mátrixhatás és a mérés közbeni érzékenységváltozás kiküszöbölésének egyik legjobb módját a belső standard jelenti, amelyeknek kiválasztására a legnagyobb hangsúlyt fektettem. Megvizsgáltam a potenciális belső standardek esetleges zavaró hatásait, különböző borra jellemző szerves anyagokban és valós, majd módosított összetételű borokban a korrekciójukat minden mérendő elem esetében.

A mátrixillesztéssel, azaz a kalibrálósor összetételének a minta összetételéhez való módosításával esetlegesen kiküszöbölhető az, hogy a belső standardnek túl nagy jelcsökkenést kelljen korrigálnia, és a mérés pontosabbá tehető legyen. Ezért nemcsak vizes, de alkohollal, valamint egyéb szerves anyaggal kiegészített kalibrálósort vizsgáltam.

Előtanulmányaim alapján főként e három tényezőtől vártam a módszer sikerességét és a céloom elérését.

2. SZAKIRODALMI ÁTTEKINTÉS

2.1. A bor

A Kárpát-medence kultúrájában a szőlőtermesztés, borászat, borfogyasztás a kelta időktől kezdve jelen van, mely a római időkben tovább fejlődött. A honfoglaló őseink már szőlészeti-borászati ismeretekkel rendelkeztek, melyet a Kárpát-medencébe érkezve gyakoroltak is. Ezer éves történelmünk alatt a háborúk, a pusztítások, a megszállások és a filoxérajárvány ugyan visszavetették, de ennek ellenére folyamatosan fejlődött a borászat, jelentős volt a borfogyasztás (HALÁSZ, 1982.). Napjainkban a borászat nehéz korát éli, a szeszesital-fogyasztás terén a sör és az égetett szeszesital-fogyasztás aránya nő, viszont a borfogyasztás így is számottevő (KSH, 2010.).

A bor az 1973-as OIV. meghatározás szerint kizárólag friss, préselt vagy nem préselt szőlőből, illetőleg szőlőmustból, teljes vagy részleges alkoholos erjedés útján előállított ital, amelynek alkoholfoka – speciális eseteket kivéve – nem lehet kevesebb, mint 8,5% (SZILÁGYI, 2008.).

Összetétele nem állandó, elsődlegesen függ a szőlőterület földrajzi elhelyezkedésétől, a talaj típusától, az időjárástól, a szőlő érettségétől, fajtájától, a valamint másodlagosan az alkalmazott technológia, az élesztőkultúra, az érlelés stádiuma és a tárolása is befolyásolja (POHL, 2007.; FIKET et al., 2011.).

A bor jellemezhető az extrakttartalommal, mely megadja a bor bepárlása után visszamaradó alkotók összességét, melynek olyan körülmények közt kell végezni a meghatározást, hogy a lehető legkisebb változáson menjenek át az összetevők. Gyakran a redukálóanyag-mentes (cukormentes) extraktot adják meg, ekkor az 1 g/l fölötti cukortartalmat, 1 g/l-t meghaladó káliumszulfátot, esetleg jelen lévő mannitot vagy a borhoz hozzáadott komponenst levonják az extrakttartalomból (MAGYAR BORKÖNYV, 2004.). Ebbe a mennyiségbe nem tartoznak bele tehát az illékony komponensek, mint pl. az etanol.

2.1.1. A bor összetevőinek kémiai szerkezet szerinti csoportosítása

2.1.1.1. Alkohokok

Metanol: a pektin erjedés alatti hidrolíziséből származik, nagyobb mennyiségben erős méreg. A törkölyön erjesztett, tehát a siller- vörösborok több metanolt tartalmaznak, valamint a direkttermők is az európai fajtákhoz képest.

Etanol: az erjedés főterméke, a bor egyik legjelentősebb szerves összetevője, mennyiségét elsősorban a must cukortartalma szabja meg. Mennyisége széles határok közt változhat, 7-17, szélsőséges esetben 5-19 v/v% közt.

Magasabbrendű alkoholok vagy kozmaolajok: az erjedés melléktermékeként keletkeznek, 150-500 mg/l mennyiségben. Ide sorolandók a normál-propilalkohol, izo-propilalkohol, izo-butilalkohol, aktív-amilalkohol, izo-amilalkohol.

Glicerín: háromértékű alkohol, az alkoholos erjedés másodlagos terméke, nagyobb mennyiségben az erjedés kezdetén keletkezik, de a későbbiekben is képződik. A szürkepenész hatására a szőlőben is képződhet, az aszúborok magasabb glicerintartalmúak lehetnek. Értéke viszonylag állandó normál esetben, 6-10 g/l.

Többértékű alkoholok közül megemlítenéd a 2,3-butilén-glikol, mezo-inozít, szorbit, valamint a mannit, melyet a hibás erjedés eredményezhet.

2.1.1.2. Cukrok

A borban lévő mennyisége igen változó, függ a must cukortartalmától, az erjesztés körülményeitől, az élesztő fajtájától, a bor tárolásától és kezelésétől.

Legjelentősebb a szőlőcukor és a gyümölcscukor, arányuk a musthoz képest alacsonyabb, 0,5 körüli. Szinte teljes egészében megerjedhetnek, száraz borokban 1-2 g fruktóz kivételével nincsenek jelen. Ezen kívül kis mennyiségben tartalmazhat még L-arabinózt, D-xilózt, L-ramnózt, amik nem erjeszthetők, valamint nyomokban tartalmazhat répacukrot (KÁLLAY, 2010).

Cukortartalom szerint osztályozhatók a borok, a kategóriákat az 1. táblázat tartalmazza (TÖRÖK, 2009.).

1. táblázat: A borok cukortartalom szerinti osztályozása

Cukortartalom (g/l)	Megnevezés
0-4,0	száraz
4,1-12,0	félszáraz
12,1-50,0	félédes
50 fölött	édes

2.1.1.3. Szerves savak

Borkósav: a szőlő savai közül a legerősebb sav, jól ellenáll a lebontóbaktériumok tevékenységének. Mennyisége csökken az erjedés alatt a borkő kiválásának következtében, de a kiválás el is maradhat, és csak később következhet be. Nehézfémekkel komplex vegyületeket képez.

Az almasav mennyisége az érett borban nagyon változó, a must almasav-tartalma csökken az érési, alkoholos és malolaktikus erjedés során. A napjainkban elterjedt malolaktikus erjesztéssel részben vagy teljesen tejsavvá alakítják, ami csökkenti a bor savas karakterét.

Citromsav: *Botrytises* szőlőből készült mustban mennyisége 1 g/l is lehet, vörösborokban kevesebb, mint fehérekben. Erős komplexképző a Fe(III)-mal szemben.

Borostyánkősav: Az alkoholos erjedés másodlagos terméke, a borban lévő fémekkel képzett sói vízben oldhatók.

Tejsav: erjedés alatt képződik, de almasav-csökkentés következtében nagyobb mennyiségben keletkezhet, valamint baktériumos tevékenység és borhiba következtében is nőhet a mennyisége. Az állandóan kénezett bor kivételével mennyisége nő a bor érése folyamán.

Ecetsav: az illósav-tartalom 95%-át adja, erjedés során mindig képződik, de normális esetben nem haladja meg a 0,6-0,8 g/l mennyiséget. A rossz tárolási körülmények következtében mennyisége ennél jóval több is lehet.

Egyéb illósavak közé tartozik a hangyasav, propionsav, vajsav.

Egyéb szerves savakat is tartalmazhat a bor, pl. glikolsav, glioxilsav, mezoxálsav, glicerinsav, szacharinsav, de mennyiségük elhanyagolható, csak a nemesrothadásra átesett szőlők tartalmaznak nem elhanyagolható mennyiségű glükonsavat és glükuronsavat.

2.1.1.4. Egyéb alkotók

Fenolos alkotórészeknek, a nitrogéntartalmú anyagoknak, pektineknek, poliszacharidoknak, aromaanyagoknak és a vitaminoknak a fentebb említett anyagokhoz képest elhanyagolhatóan kis mennyiségük miatt (KÁLLAY, 2010.) nem tulajdonítottam nagy jelentőséget elemáanalitikai szempontból és nem vizsgáltam külön a mátrixhatásukat, ezért nem mutatom be őket részletesen.

A 2. táblázatban összefoglalom a borokra jellemző szerves anyagok mennyiségét KÁLLAY (2010) adatai alapján, melyet a csillagozott részekben TÖRÖK (2009.) adataival egészítettem ki.

2. táblázat: A borokra jellemző szerves anyagok mennyisége

		fehér	siller és vörös	direkt- termő	tokaji borkülönle- gességek
ALKOHOLOK	metanol (mg/l)	21-117	40-160	40-293	
	etanol v/v%	7-17 (5-19)			
	kozmaolajok (mg/l)	150-500			
	glicerín (g/l)	6-10			7-24
	egyéb többértékű alkoholok	2,3 butilén-glikol (g/l)	0,42-1,46		
		mezo-inozít (mg/l)	500	300	-
		mannit (g/l)	0-30		
		szorbit (mg/l)	<100		

CUKROK	glükóz (g/l)	0-30	
	fruktóz (g/l)	1-60	
	pentózok (g/l)	0,3-2	
SZERVES SAVAK	L-borkősav (g/l)	1-5 g/l	
	L-almasav (g/l)	0-8	
	citromsav (g/l)	0,2-1	
	borostyánkősav (g/l)	0,5-1,5	
	tejsav (g/l)	1-5	
	ecetsav (g/l)	<0,8-1 (beteg borokban 1<)	
	glükonsav (g/l)	<0,12	<2,5
	glükuronsav (g/l)	-	0,4-1,25
polifenolok mg/l GAE*		200-1450	
nitrogéntartalmú anyagok (g/l)		0,3-11,3	
pektinanyagok (g/l)*		0,1-1	1-4
			-

2.1.1.5. Ásványianyag-tartalom

Ásványi anyagoknak nevezzük azokat az alkotórészeket, melyek az élelmiszer hamvasztása után visszamaradnak. Ezzel a módszerrel nem lehet különbséget tenni az eredetileg szerves vagy a már akkor is szervesetlen komponensek közt (CSAPÓ-CSAPÓNÉ, 2003.). Borok anion-tartalmára a 3. táblázatban, kation-tartalmára a 4. táblázatban lévő értékeket találtam.

A hamutartalom a bepárlás és izzítás után visszamaradó anyagok összessége (MAGYAR BORKÖNYV, 2004.). A hamutartalmat elsősorban a kálium-, kalcium- és magnézium-, valamint kénsav, foszforsav, sósav és szénsav sóinak mennyisége szabja meg.

Többnyire 1,2 és 3 g/l közötti a bor hamutartalma, ha túl alacsony ez az érték, akkor arra lehet gyanakodni, hogy a bor hamisítvány. Fehér borok esetében 1,2g/l, rosé esetében 1,4g/l, vörösbor esetében pedig 1,6 g/l a minimális hamutartalom (DIKANOVIĆ-LUČAN et al., 1993.)

3. táblázat: A borokra jellemző aniontartalmak (mg/l = ppm) (KÁLLAY, 2010.)

Klorid (Cl⁻)	20-200	Szilikát (SiO₃²⁻)	0-70	Jodid (I⁻)	néhány tized
Szulfát (SO₄²⁻)	200-500	Bromid (Br⁻)	0,1-0,8	Borát (BO₃⁴⁻)	10-80
Foszfát (PO₄³⁻)	200-540	Fluorid (F⁻)	~1	Nitrát (NO₃⁻)	nyomokban

4. táblázat: A borokra jellemző kationtartalmak (mg L⁻¹=ppm)

	POHL (2007.)	KÁLLAY, (2010.)	SCHIAVO et al. (2008)		POHL (2007.)	KÁLLAY, (2010.)	SCHIAVO et al. (2008.)
K	265-3056	100-1800	-	Pb	0,001-1,1	0,1-0,4	0,0173- 0,1003
Na	-	10-200	-	Sr	0,12-3,22	-	-
Ca	7-241	50-160	-	Rb	0,03-9,9	-	-
Mg	7,8-718	60-140	-	Ba	0,01-0,48	-	-
Fe	0,06-23,7	5-15	-	Co	0,003-0,04	-	-
Mn	0,1-5,5	0,2-5	-	Cr	0,006-0,2	-	-
Cu	0,02-3,1	0,1-5 (-30)	0,0562- 0,7644	Li	0,002-0,13	-	-
Al	0,017-14,3	<50 (>50)	-	V	0,01-0,4	-	-
Zn	0,02-8,9	0,1-5 (>5)	-	Ni	0,005-0,5	-	-
As	-	0,01	-	Cd	0,0001- 0,054	-	0,0017- 0,0086

2.2. Az elemtartalom-mérés jelentősége

A bor mikroelemtartalmának ismerete több célt szolgálhat

- élettani hatás
- eredetmeghatározás
- technológiai szempontok

2.2.1. Élettani hatás

Élettani hatás szempontjából megkülönböztetünk esszenciális és nem esszenciális elemeket. Az esszenciálisak elengedhetetlenül fontosak a szervezet működéséhez, a nem esszenciálisak biológiai szerepe eddig ismeretlen vagy kifejezetten toxikusak.

Azt, hogy egy elem esszenciális vagy toxikus az ember/állat számára számos tényező befolyásolja:

- koncentráció
- más elemek/anyagok jelenléte (szinergens/antagonista)
- expozíciós idő (rendszeres terhelés/egyszeri, akut hatás)
- milyen formában van jelen (milyen vegyület, milyen oxidációs szám, specieszek)
- lebomlási tulajdonsága/kiválaszthatósága (akkumulálódás) (I. 1.)

2.2.1.1. Esszenciális mikroelemek

A **vasból** az emberi szervezet 3-5 g-ot tartalmaz, főleg a vérképzésben és a légzési folyamatokban van szerepe. Napi szükséglet 1-3 mg, de ennél jóval többet kell bevinni, a rossz felszívódási hatások miatt.

A **cinkből** 2-3 g található a szervezetben nagyjából 25, az emésztésben és az anyagcserében részt vevő enzim alkotórésze vagy aktivátora, többek között az inzulinak is. A változatos étrenddel napi 10-22 mg cinket viszünk be, ami fedezi a szükségletet (CSAPÓ-CSAPÓÉ, 2003.). Ugyanakkor bor (és más élelmiszerek) esetében egészségügyi határérték vonatkozik a cinkre, ami ugyancsak azt bizonyítja, hogy az elemek esszenciális és toxikus voltát a bevitt mennyiség határozza meg (I. 1.).

Rézből 80-100 mg-ot tartalmaz a szervezet, enzimek alkotórésze valamint az anyagcsere-szintézisben játszik szerepet. A napi szükséglet 1,5-5 mg. Az ionos formában lévő réz mérgező az ember számára (CSAPÓ-CSAPÓÉ, 2003.).

Szelénből a szervezet számára szükséges és toxikus mennyiség nagyon közel esik egymáshoz. Közvetlen vagy közvetett módon részt vesz számos súlyos betegség kialakulásában. Általában a hiánytünetek okozzák a problémát hazánkban, mivel a Kárpát-medence talaja többnyire szelénhiányos. Antioxidáns hatása van, a zsírok avasodását gátolja a glutation-peroxidáz nevű enzim részeként. Az ajánlott napi bevitel kb. 70-100 µg, ennek 3-4-szeres fogyasztása esetén már gyenge toxikus tünetek jelentkezhetnek, melyek a fogyasztás növelésével erősödnek. A különböző specieszeinek eltérő a felszívódási hatékonysága, így toxicitása is (SZÉLES et al., 2007.).

Mangán: az emberi szervezet mangántartalma 12-20 mg, enzimek részeként részt vesz a szénhidrát- és lipid-anyagcserében, valamint a koleszterin- és nukleinsav-szintézisben. A napi szükséglet 2-8 mg.

A **nikkelből** 5-8 g található a szervezetben, valószínűleg a máj működésének szabályozásában vesz részt (CSAPÓ-CSAPÓÉ, 2003.). Ugyanakkor 50mg napi fogyasztás esetén toxikus lehet, valamint egyesek nikkelallergiában szenvednek, nekik jobban figyelni kell a bevitt mennyiségre (HAJÓS, 2008.).

A **molibdén** enzimek felépítésében vesz részt, szerepe van a vas hasznosulásában és a köszvény kialakulásában a húgysavat képző enzim részeként.

A **króm** hiányában csökkent a glükóztolerancia, nő az érlesszedés valamint a koszorúér-betegségek kialakulásának veszélye. A változatos étrend fedezi a szükségletet.

A **kobalt** legfontosabb feladatát a B₁₂-vitamin részeként látja el, aminek bevitele létfontosságú (CSAPÓ-CSAPÓÉ, 2003.).

2.2.1.2. Nem esszenciális mikroelemek

A **bárium** általában olyan kis mennyiségben fordul elő élelmiszerekben és vízben, hogy általában nem okoz egészségügyi kockázatot. A kockázatot az elfogyasztott mennyisége és a vízdoldhatósága határozza meg, vízdoldható formában nagyobb kockázatot jelent. Jelentős mennyiségben fogyasztva a vízdoldható formáját, bénulást, esetleg halált okozhat, kisebb mennyiség esetén pedig légzési nehézség, vérnyomás-probléma, szívritmuszavar, gyomorpanaszok, izomgyengeség léphet fel. Eddigi ismereteink szerint nem okoz rákot, meddőséget vagy születési rendellenességet (I. 2.).

A **stronciumnak** nincs ismert pozitív élettani hatása, viszont nagy koncentrációban fogyasztva okozhat egészségügyi kockázatot, a kalcium helyére beépülhet a csontokban, de csak több ezer ppm stroncium elfogyasztásakor, ami valószínűtlen. Egyesek allergiásak lehetnek rá, valamint a gyerekek számára jelenthet veszélyt, szintén a csontokba beépülés miatt. A radioaktív izotópja nagyobb kockázatot jelent, rákot is előidézhethet (I. 3.).

Az **arzénnek** nem ismert egyelőre emberre esszenciális volta, kifejezetten toxikus. Hazánk déli területein lévő víz többnyire nagyobb mennyiségű arzént tartalmaz, fogyasztása körülmények között igényel (HAJÓS, 2008.). Az arzén különböző specieszekkel rendelkezik, melyekről általánosságban elmondható, hogy az As(III) jóval mérgezőbb az As(V)-nél, a szervesetlen vegyületek pedig mérgezőbbek a szerveseknél. A nagy mennyiségű arzénbevitel súlyos betegségek okozója lehet, pl. bőrbetegségek, rák, de más betegségekkel is kapcsolatba hozható (ANDRÁSI, 2010).

Az **ólmot** már több ezer éve használják többek között vízvezetékknél, kerámiák mázában. Az ólom a 4 legkárosabb fém egyike, mely nagyrészt az élelmiszerekkel kerül az ember szervezetébe, a bor is tartalmazhat jelentős mennyiséget belőle. Nem ismert pozitív élettani hatása, agy- és vesekárosodást, magas vérnyomást, vetélést, férfiak termékenyítési képességének csökkenését okozza, ezen kívül a magzatot is károsíthatja (I. 4.).

A **kadmium** is azok közé a fémek közé tartozik, melyeknek csak egészségkárosító hatása ismert. A levegő és a dohányfüst mellett az élelmiszerek jelentik a legvalószínűbb forrását. Először a májba jut, majd a vesébe, melyek működését károsítja, kiválasztása sok időbe telik. Emellett egyéb egészségkárosító hatást is tulajdonítanak neki (I. 5.).

2.2.1.3. Egészségügyi határértékek

Néhány fémre egészségügyi határérték is vonatkozik, melyet a 17/1999. (VI. 16.) EüM rendelet ír elő. Az élelmiszerek vegyi szennyezettségének megengedhető mértékéről, ami bor mellett, sörre, valamint egyéb szeszes italokra is vonatkozik. Emellett az International Organisation of Vine and Wine (O.I.V.) nevű nemzetközi szervezetnek is van néhány fémre vonatkozó maximális ajánlása, melyek közül a tervezett mérendő elemekre vonatkozókat ismertetem. az 5. táblázatban (RENDELET. 1., INTERNATIONAL ORGANISATION OF VINE AND WINE, 2012.)

5. táblázat: A bor megengedhető elemtartalma (mg/kg = ppm)

	As	Pb	Cd	Cu	Zn
17/1999 EüM. rendelet	0,1	0,2	0,02	10	10
O.I.V., 2012	0,2	0,15	0,01	1	5

2.2.2. Eredetmeghatározás

Az eredetmeghatározás napjainkban nagy hangsúlyt kapott. Ekkor azt a tényt használjuk ki, hogy az elemtartalom legfőképpen a talaj összetétele, valamint a szőlő típusa határozza meg, a technológia és a tárolás alig befolyásolja azt. Eredetmeghatározáshoz a makroelemeken és mikroelemeken kívül Galgano és mts. néhány ritkaföldfém mennyiségét is vizsgálta (GALGANO et al., 2008.), de Fiket és mts. is alkalmazta eredetmeghatározásra az elemtartalom-vizsgálatot (FIKET et al., 2011.).

2.2.3. Technológiai szempontok

A legtöbb fémnek szerepe van a borkészítés technológiájában, makroelemek közül a Ca, K, Mg és a Na meghatározza az élesztők élettevékenységét. A mikroelemeknek is jelentős szerep jut, a pH változásával a Cu és a Fe oxidálódhat, sőt csapadékot is képezhet rövid időn belül, akár a palackozás után. A Cu, Fe és Mn felelős az ún. barnatörésért, mely egyes szerves összetevők oxidációját jelenti. Emellett a Fe(III) és a Cu(II) ionok kellemetlen vasas és rezes ízt adhatnak a bornak (POHL, 2007.).

2.3. Induktív csatolású plazma tömegspektrométer

Az induktív csatolású plazma tömegspektrométer (ICP-MS) ugyan 1983-tól kereskedelmi forgalomban is kapható, elterjedtsége a többi analitikai készülékhez képest alacsony. Ennek az lehet az oka, hogy viszonylag nagy szaktudást igényel a működtetése, jelentős zavarásokkal kell számolni, főelemek esetében nem elég precíz, emellett drága a beszerzése és üzemeltetése. Ugyanakkor megvannak azok az előnyei, melyek indokolják a létjogosultságát: a kimutatási határ nagyon alacsony, gyors és többelemes mérésre alkalmas, valamint izotóp meghatározás is végezhető vele (BERTALAN, 2006.).

A meghatározás leegyszerűsített elve úgy néz ki, hogy a porlasztott mintát a plazmába juttatjuk, ahol az atomizálódik, majd ionizálódik, és az ionokat elvezetve tömegszelektíven mérjük mennyiségüket

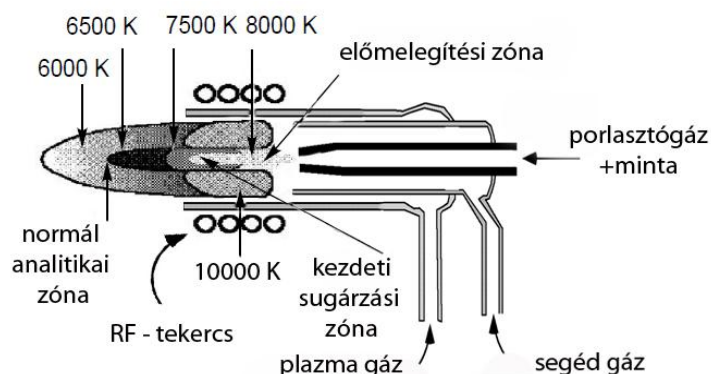
Mindössze az általam használt Thermo Scientific X-Series 2 kvadrupol ICP-MS működését, valamint a hozzá tartozó kiegészítőket ismertetem részletesen:

2.3.1. Mintabevitel

A minta adagolása folyékony formában, automata mintaadagolóval történik, felszívása perisztaltikus pumpa segítségével, melynek sebességét kb. 0-100 fordulat/perc (rpm) értékben lehet szabályozni, a porlasztását, aeroszol képzését pedig egy pneumatikus, Meinhard típusú koncentrikus porlasztó végzi. A porlasztó részét képezi a ködkamra, ahonnan a plazmába nem kerülő minta elvezetése történik. Az elválasztása meghatározott szemcseméret fölött történik legnagyobb mértékben a gravitáció útján. Elszívásáról a perisztaltikus pumpa gondoskodik, a mintaadagolóhoz használt kapillárisnál nagyobb átmérőjű csövön keresztül. A nagy sótartalom, következtében, melynek nagy részét a hamutartalom adja, a porlasztó eltömődhet és sókírákódás jöhet létre a mintázókónuszon, ezért azt maximum 1%-ra kell mérsékelni (ZÁRAY, 2006.), ugyanakkor nem ajánlott ICP-AES-nél használandó porlasztót ICP-MS-nél alkalmazni. Az ICP-MS-nél az összes oldott anyagot 0,2%-ban szokás limitálni, ami a bor esetén a hamutartalmat jelenti (THOMAS, 2008.). Mintaváltásnál 20-40 s mosás szükséges, mely általában 1%-os salétromsavval történik. A minta plazmába juttatását a porlasztógáz biztosítja (ZÁRAY, 2006.). Új minta esetén a felszívás sebessége kezdetben magas (100 rpm, ami a használt csőátmérőtől függően ~5 ml/perc) fordulatszámmal történik, hogy a ködkamra megfelelően telítődjön a mintával, a plazma „hozzászokjon” a mintához. Előnye a gyors mintafelszívásnak, hogy gyorsabban létrejönnek az előbb említett körülmények, így argontakarékos, viszont hátránya, hogy „hűti” a plazmát, ezért a mérést nem ilyen mintabeviteli sebességnél érdemes végezni, hanem jóval kisebb értéken.

2.3.2. Plazma

A plazma ionforrásként szolgál, melyet argongázból hozunk létre, nyitott végű kvarccsövekből álló plazmaégőben (torch), az azt sugárirányban körülvevő tekercsben folyó nagy frekvenciájú áram segítségével. Az áramot rádiófrekvenciás generátor biztosítja (BERTALAN, 2006.), melynek teljesítménye kb. 1000-1600 W között változtatható úgy, hogy még fenn tudja tartani a plazmát. Az ICP felépítését az 1. ábra mutatja be, aminek a forrása az említett könyv (THOMAS, 2008.), melyet átalakítottam.



1. ábra: Az ICP felépítése

Porlasztógáz: feladata, hogy a porlasztott mintát bejuttassa a plazmába. A minta plazmában tartózkodásának idejét alapvetően meghatározza, sebessége nagyjából 1 L/perc.

Plazmagáz (hűtőgáz): belőle alakul ki a plazma, ennek a legnagyobb az áramlási sebessége 10-16 L/perc. Feladata ezen kívül, hogy védje a külső csövet a túlhevüléstől.

Segédgáz: arra szolgál, hogy a plazmát „megemelje”, ezzel biztosítja a torch hosszabb élettartamát.

A plazma különböző részei nem egyforma hőmérsékletűek, a RF-tekeres közelében 10000K hőmérsékletű is lehet a plazma, míg a mintabetáplálás helyén 8000K körüli, a plazma végén ez lecsökken 6000K körülire. A plazmában a minta az ionizációig különböző fázisokon halad át:

nedves aeroszol → szilárd aeroszol → gáz halmazállapot → atom → ion

A tömegspektrometriában az atomemissziós spektrometriához képest a plazma a torchot elhagyva beleütközik a kónuszokba, ahonnan az ionok elválasztása történik. A mintavétel helyét a mintavételi mélységgel lehet szabályozni plazmából (BERTALAN, 2006.).

2.3.3. Interfész

Az interfész a készülék kritikus pontja, mivel itt kezdődik meg a váltás légköri nyomásról vákuumra. A nyomáscsökkenés több lépcsőben történik, a kónuszok közötti kamrából rotációs pumpa éri el az 1-2 Torr (mmHg) értéket (1,3-1,6 mbar).

A plazmában képződő pozitív töltésű ionokat tudja analitikai szempontból hasznosítani a készülék, melyeket a vákuum az interfészbe juttat. Az interfész 2 fémből (nikkel) készült kónuszból épül fel:

- mintázó (sampler) kónusz:
- merítő (skimmer) kónusz

A kónuszok nyílása olyan kicsi (0,6-1,2 mm), hogy a nagy koncentrációjú mátrix negatív hatással van rá, ezért 0,2% alatt kell tartani azt, de az is megemlítendő, hogy néhány mintánál ennél magasabb koncentráció sem okoz gondot (THOMAS, 2008.). Mindkét kónuszt hűteni kell, erre szolgál a vízhűtés, így kb. 500°C-on tarthatók a kónuszok (BERTALAN, 2006.).

2.3.4. Ionoptika

Az ionoptika azt a célt szolgálja, hogy csökkentse a háttér hatását, jó kimutatási határt és stabil jelet biztosítson. Egy vagy több elektronikusan kontrollált lencséből épül fel, melyek eljuttatják az ionokat a tömegspektrométerbe, emellett kiszűrjük a töltéssel nem rendelkező

részecskéket, fotonokat és fókuszálják az ionnyalábot. Itt történik a nyomáscsökkentés második lépcsője turbómolekuláris pumpával (BERTALAN, 2006.).

2.3.5. Tömeganalizátor

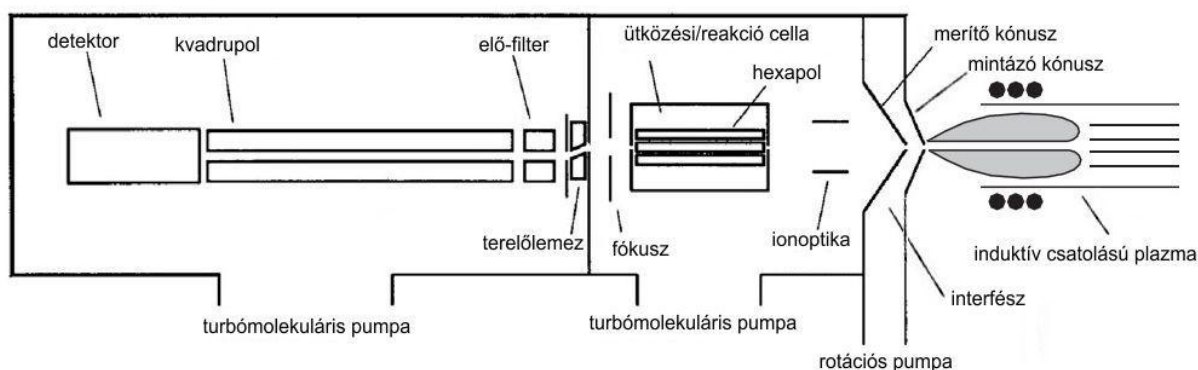
A tömeganalizátor végzi az ionok tömeg/töltés szerinti szétválasztását, ez nagyon alacsony, 10^{-6} Torr nagyságrendű nyomáson történik, melyet szintén egy turbómolekuláris pumpa biztosít. A leggyakoribb, és általunk is alkalmazott kvadrupol tömeganalizátort mutatom be.

Felépítése: 4 db 150-200 mm hosszú, 10-18 mm átmérőjű rozsdamentes acél vagy molibdén rúdból áll, melyek kerámia bevonatot is kaphatnak az oxidáció elkerülésére. A rudakra feszültséget kapcsolnak, majd a rudak tengelyével párhuzamosan bevezetik az ionnyalábot. Az elektromos erőter segítségével szűk tartományra korlátozhatóak az átjutó ionok, tömeg/töltés érték szerint. A beállítások változtatásával módosítható ez az érték, így sorban átengedhetők a kívánt elemek, mintázhatók a kívánt tömeg/töltés értékek (BERTALAN, 2006.).

2.3.6. Adatgyűjtés és adatfeldolgozás

A detektorban észlelt jelet a hozzákapcsolt számítógép jeleníti meg és rögzíti, melyen a kiértékelés történik. A számítógépről vezérelhető a műszer, melyen megadhatók a mérési beállítások. A *sweep* az átfutások számát jelenti a mérendő atomi-tömeg egységeken (AMU), vagyis az izotópokon, a pedig ezeknek a tömegeknek a mérési ideje. A *main run* a *dwell time*-ok összessége és a *sweep* szorzataként áll össze. Egy mérési eredményhez több *main run* átlagát vesszük figyelembe. A *main run*ok előtt szokás lefuttatni egy *survey run*t, mely abban különbözik a *main run*tól, hogy az összes mérhető elemre ad eredményt, viszont ez csak megközelítő érték, mivel jóval rövidebb idejű a *dwell time* és az átfutások száma is általában kevesebb. Arra szolgál, hogy megközelítő képet kapjunk a nem vizsgált elemek összetételére is.

A Thermo Scientific X-Series 2 kvadrupol ICP-MS-hez hasonló felépítésű készülék részeit a 2. ábra mutatja be (NELMS, 2005.).



2. ábra Thermo Electron Corporation X-7 ICP-MS részei

2.4. Spektrális zavarások

Az ICP-MS mérés során az elemtartalom meghatározása egy kiválasztott izotóp mérésével történik, melyet azután felszoroz a szoftver a természetes izotóparánynak megfelelően a teljes elemtartalomra. Vannak olyan izotópok, melyek mérése problémát okoz a különböző típusú spektrális zavarások miatt. A továbbiakban ezek típusait mutatom be.

- **Izobár zavarás:** az izobár zavarás azt jelenti, hogy a szomszédos elemek izotópjai azonos tömegszámmal rendelkeznek, egymással átfedést okoznak. Ez akkor jelentene problémát, ha az egyik elemnek nem lenne egy spektrális zavarástól mentes izotópja, ilyen helyzet viszont egy kivételtől eltekintve szerencsére nincs. Az indium jelent kivételt ez alól, de az azt zavaró ^{113}Cd és a ^{115}Sn olyan kis gyakoriságú, hogy az indium belső standardként való alkalmazása is lehetséges és elterjedt.
- **poliatomos zavarás:** poliatomos zavarásnál a minta mátrixában, oldószerben, plazmagázban és a roncsolószerben jelenlévő atomok poliatomos ionokká állnak össze, melyek tömege megegyezhet a mérendő izotóp tömegével. (A kvadrupol analizátor nem képes különbséget tenni ilyen kis mértékű tömegeltérés közt). Ilyen poliatomok (mintától függően) leggyakrabban ^1H , ^{12}C , ^{13}C , ^{14}N , ^{16}O , ^{17}OH , ^{32}S , ^{35}Cl , ^{36}Ar , ^{40}Ar atomokból (dimerből), pozitív töltésű ionjaikból, esetleg más atomokkal, ionokkal kapcsolódva jön létre. A roncsolásnál használt sav fajtáját is figyelembe kell venni, mivel a sósavval és kénsavval nagy mennyiségű klórt, ill. ként viszünk a rendszerbe, míg a salétromsavval mindössze a légkörben is jelenlévő nitrogént juttatunk be, ezért célszerű salétromsavat használni roncsolósavként.
- **Kettőstöltés (hármastöltés)** képződése is előfordulhat, mind atom, mind poliatom esetében. Mivel az analizátor tömeg/töltés szerint szelektál, ezért fele (harmad) akkora tömegnél mutatja ki az iont, ami azon a tömegértéken zavarást okozhat értékek (BERTALAN, 2006.).

2.5. Ütközési és reakciócella

A készülék nem alapvető fontosságú részét képezi az ütközési és reakciócella (CCT = Collision Cell Technology). Ezt a készülékelemet kezdetben szerves tömegspektrometriában alkalmazták, 1996-ban jelent meg ICP-MS részeként. Egyes elemek esetében jelentős zavarást jelentenek a poliatomos ionok, melyek mennyiségét az ütközési cella képes csökkenteni a tömegspektrométerbe jutás előtt.

Az ionoptika után, a tömegspektrométer előtt helyezkedik el, felépítését tekintve gázzal töltött hexapol. A hexapol felépítés nem teszi lehetővé a tömeg/töltés szerinti szétválasztást, mint a kvadrupol esetében, csak az ionnyaláb vezetését segíti.

A gázok különböző szerepet töltenek be, a hélium elsősorban a poliatomokkal való ütközés során fejti ki hatását, míg a reakciógázok, melyek közül a leggyakoribb a hidrogén, a reakciók során mérsékli a spektrális zavarást. Az ütközési reakciók fontosabb szerepet játszanak a spektrális zavarás kiszűrésében, a túl nagy arányú reakciógáz kedvezőtlen, ezért az ütközési gáz (He) aránya jóval nagyobb szokott lenni (BERTALAN, 2006.). A Thermo készüléke lehetővé teszi a H₂-nél reaktívabb gázok, mint pl. az ammónia használatát is, melyhez speciális, ellenálló készülékelemek szükségesek.

Az ütközési és reakciócellában többféle reakció és mechanizmus szerint történik a spektrális zavarás megszüntetése. A reakciók során zavaró termékek is keletkeznek, melyen eltávolításáról kétféle módon lehet gondoskodni, mivel ezek a termékek további reakciókban vehetnek részt.

- kinetikus energia diszkrimináció: az ütközések és reakciók során keletkező termékek kinetikus energiája kisebb lesz, mint a plazmából érkező ionok kinetikus energiája. A szelektálás a cella elhagyása után történik: egy határpotenciált meg nem haladó ionokat nem engedi tovább a tömeganalizátorba. Fontos megtalálni a megfelelő határpotenciált, mivel ennek hiányában a mérendő ionok is szelektálódnak.
- tömeg szerinti diszkrimináció: a reakciótermékeket és potenciálisan reaktív ionokat tömeg szerint választja el. Erre csak kvadrupol cella képes, a többi multipol nem tud tömeg szerint megfelelően szelektálni (BERTALAN, 2006.).

2.6. Nem spektrális zavarások (mátrixhatások)

A nem spektrális eredetű zavaráson közé az összes többi zavarást soroljuk, melyek befolyásolják a jel nagyságát, ide sorolandók a mátrixhatások. A mátrix az a közeg, ami a mérendő elemet körülveszi, befolyásolja annak jel nagyságát (BERTALAN, 2006.). Összetett módon fejti ki hatását, a mechanizmusa ma is a kutatások tárgyát képezi. Befolyásolhatja:

- az aeroszol-képződését és továbbítását
- az ionok transzportját (GRINDLAY et al., 2008.)
- a nagy mennyiségű oldott anyag: folyamatos jelcsökkenést okoz a mintázó kónusz nyílásának eltömítése miatt (THOMAS, 2008).

A mátrixhatás mértéke függ a koncentrációjától, a készülék állapotától, a mintabeviteli rendszertől és a mintaelőkészítéstől (GRINDLAY et al., 2008.). Fontos szempont, hogy a mátrixhatás mértéke nem a mátrix relatív mennyiségétől függ a meghatározandó elemhez képest, hanem az abszolút mennyiségétől, így a hígítással csökken a mátrixhatás, ugyanakkor a meghatározandó elem, de a mátrix eltávolítása (roncsolása, elválasztása) is megoldást jelent (BERTALAN, 2006.).

2.7. Belső standard

A belső standard használata egy általánosan használt módszer az analitikai területeken. Elemanalitikai vonatkozásban azt jelenti, hogy kiválasztunk egy olyan elemet, ami nincs, vagy elhanyagolhatóan kis mennyiségben van jelen a vizsgálandó mintában, ismert és megfelelően nagy mennyiségben adjuk hozzá a vakhoz, a kalibráló sorhoz és a mintához, majd a visszamérhetősége alapján korrigáljuk a többi elem mért mennyiségét. Fontos szempont, hogy ne szennyeződhessen vele a minta, ne okozzon spektrális zavarást és rajta se lépjen fel spektrális zavarás (BERTALAN, 2006.).

Megfelelő esetben képes kiküszöbölni vagy mérsékelni a készülék beállításainak időbeli változását és a mátrixhatásokat (NELMS, 2005.). Ez alapján a belső standard és a mérendő elem hasonló kell legyen, hasonlóan kell viselkedjen a változásra, különben rossz irányba korrigál. Egyes szerzők úgy vélik, hogy szinte csak a tömegszám az, ami számít (VANHAECKE et al., 1992.), míg mások úgy gondolják, hogy az ionizációs potenciáljuk, kémiai viselkedésük is hasonló kell hogy legyen a megfelelő korrigáláshoz (NELMS, 2005.)

Lényeges szempont a visszamérhetőségét tekintve, hogy lehetőleg egy izotóppal rendelkezzen vagy több izotóp esetén legyen egy nagy arányú, zavarásoktól mentes izotópja.

Egyes vezérlőszoftverek lehetővé teszik több belső standard is használható egyszerre, a vizsgálataimhoz használt Thermo ICP-MS szoftverben beállítható az, hogy melyik belső standard melyik mérendő elemet korrigálja. A szoftver olyan lehetőséget is kínál, hogy egy elem meghatározása során vesz figyelembe több belső standardet. Ez a lehetőség az interpoláció, melynél alapvetően az izotópok tömegszámát veszi figyelembe. Ha a mérendő izotóp a két választott belső standard közé esik, akkor a korrekció során figyelembe veszi, hogy melyikhez van tömeg szerint közelebb, azzal arányosan nagyobb mértékben korrigál. Olyan esetben, ha nem a kettő közé esik a mérendő elem, csak azzal a belső standarddel korrigál, melyhez közelebb van.

Leggyakrabban használt belső standardek BERTALAN (2006.) szerint a Li, Be, Sc, Co, Ge, Y, Rh, In, Cs, Pr, Tb, Ho, Tm, Lu, Re, Bi és Th, míg THOMAS, (2008.) a Be, Sc, Co, Ge, Y, Rh, In, Tm, Lu, Re és a Th-t említi.

A belső standard használatával kiküszöbölhető a kónuszon lévő lerakódás miatti érzékenységváltozás, így nem válik szükségessé a minta hígítása. Ugyanakkor a hígítással javítható a korrekció mértéke (TAYLOR, 2001.).

2.8. A borok elemtartalmának meghatározása ICP-MS-rel

Mintavétel: folyékony minta révén, borok esetében egyszerű biztosítani a minta homogenitását. Palackozott bor esetében a palack összerázásával történhet a homogenizálás, de a

kitöltés során is megfelelő mértékben keveredhet a bor. Hordóból történő mintavétel esetén a hordó közepén teleszívott tiszta lopóból vissza kell engedni a felszínen a bort, majd ismét lentebb nyomni a lopót és teleszívni azt. Ezzel biztosítható a minta keveredése és viszonylagos homogenitása (MERCZ, 1999.).

Mintaelőkészítés: ICP-MS mérésnél hagyományos esetben a mintát előkészítik, megszüntetik a szerves mátrixot, ami zavarást okozna. Két módszert lehet alkalmazni: a savas roncsolást és a száraz hamvasztást.

A hamvasztásnak két formája ismert, az egyik a nyitott edényben történő hamvasztás. Ekkor a mintát porcelán-, platina- vagy kvarctégelybe mérjük be, izzítókemencében fokozatosan elhamvasztják, melyhez savat, általában sósavat adnak. Az illékonyság miatti veszteség csökkenthető, ha egyéb más segédanyagokat adnak hozzá, például magnézium-nitrátot (KOVÁCS, 1998.). Ennek tehát a hátránya, hogy egyes elemek illékonyak, így csökkenhet a mennyiségük mintaelőkészítés során. Ezt a zárt tartályos hamvasztással lehet kiküszöbölni, csökkenthető a reagensek mennyisége és a roncsolás ideje, növelhető a nyomás és a hőmérséklet (MONTASER, 1998.).

Nedves roncsolás történhet ugyancsak nyitott és zárt formában. A nyitott tartályos roncsolás ugyan gyorsabb megoldást kínál, viszont az illékonyság itt is igaz egyes elemekre. A zárt tartályos roncsolásnak korlátot szab a nagyobb idő- és felszerelésigénye.

Korszerű és kényelmes kezelési módszert jelent a mikrohullámú kezelés, mely ugyancsak zárt és nyitott típusú lehet. Hasonló előnyökkel és hátrányokkal rendelkezik, mint az elektromosan fűtött technika, azzal kiegészítve, hogy nagy beruházást jelent egy mikrohullámú roncsoló beszerzése (KOVÁCS, 1998.).

Ugyanakkor a mintaelőkészítés után a mérésre kerülő mintát hígítani kell, benne a sav mennyisége ideális esetben maximum 2-3% lehet, azért, hogy az interferenciák mennyiségét mérsékeljük. Ugyanakkor az erős savak, mint pl. a hidrogén-fluorid használatakor ügyelni kell arra, hogy a készülék ennek ellen tudjon állni. Ezért korrózió-ellenálló mintabevezető rendszert kell beszerezni, melynek része a műanyag ködkamra és porlasztó, zafir mintafelszívó, valamint a platina kónuszok (THOMAS, 2008.). Ugyanez elmondható a túl töményen bejuttatott salétromsavra is, ez is indokolja a megfelelő mértékű hígítását.

A fent említett mintaelőkészítéseken kívül léteznek más megoldások is, mint például az UV-fénnyel való előkezelés (ALMEIDA, 2002.), a minta hígítása, bepárlása, belső standard használata, mátrixillesztés, standard addíció (GRINDLAY et al., 2008.). A standard addíció ugyan talán a legpontosabb eredményt szolgáltatja, ám nagyszámú minta elemzésére nem alkalmas módszer, mivel időigényes és költséges.

3. ANYAG ÉS ESZKÖZ

3.1. Felhasznált anyagok

Oldatkészítéshez és hígításhoz 18,2 MΩ cm ellenállású ionmentes vizet használtam (MilliQ). A tervezett mérendő elemek közt szerepelt a Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sr, Mo, Cd, Ba, Pb, melyekből a kalibrálósort Scharlau, 1000 mg L⁻¹ törzsoldatból készítettem. A tervezett mérendő elemek szoftver által ajánlott mérendő izotópját, azok gyakoriságát és az ionizációs energiáit a 6. táblázat tartalmazza.

6. táblázat: A tervezett mérendő elemek szoftver által ajánlott mérendő izotópjá, azok gyakorisága és az ionizációs energiája

elem neve	mérésre ajánlott izotópjá	előfordulási gyakorisága (%)	ionizációs potenciál (eV)	
			első	második
Króm	⁵² Cr	83,76	6,77	16,49
Mangán	⁵⁵ Mn	100	7,43	15,64
Vas	⁵⁶ Fe	91,52	7,87	16,18
Kobalt	⁵⁹ Co	100	7,86	17,05
Nikkel	⁶⁰ Ni	26,16	7,63	18,15
Réz	⁶⁵ Cu	30,91	7,73	20,29
Cink	⁶⁶ Zn	27,81	9,39	17,96
Arzén	⁷⁵ As	100	9,81	18,63
Szelén	⁸⁰ Se*	49,96	9,75	21,50
Stroncium	⁸⁸ Sr	82,56	5,70	11,03
Molibdén	⁹⁵ Mo	14,78	7,10	16,15
Kadmium	¹¹¹ Cd	12,86	8,99	16,90
Bárium	¹³⁷ Ba	11,32	5,21	10,00
Ólom	²⁰⁶ Pb**	25,15	6,11	15,03
	²⁰⁷ Pb	21,11		
	²⁰⁸ Pb	52,38		

*A tanszéki tapasztalatok alapján eltértünk a szoftver által ajánlott izotóptól

**Mivel mindhárom izotóp szerepelt a szoftver ajánlásában, ezt választottam ki értékelésre.

Vizsgált belső standardek voltak a Ge, Y, Zr, Pd, In, Sb, Ta (Scharlau), Be, Ag, Te, Cs, W, Au, Pt, Bi (Spectrosol), Sc (Acidum GMK Debrecen), Rh (FLUKA), amelyek szintén 1000 mg L⁻¹ törzsoldatból készültek Alkalmazásuk minden mérés esetében 100 ppb koncentrációban történt. A potenciális belső standardek mérendő elemekhez hasonló adatait az 7. táblázat tartalmazza.

7. táblázat: A vizsgált belső standardek szoftver által ajánlott mérendő izotópja, azok gyakorisága és az ionizációs energiája

elem neve	mérésre ajánlott izotópja	előfordulási gyakorisága (%)	ionizációs potenciál (eV)	
			első	második
Berillium	⁹ Be	100	9,32	18,21
Szkandium	⁴⁵ Sc	100	6,54	12,80
Germánium	⁷² Ge	27,43	7,90	15,93
Ittrium	⁸⁹ Y	100	6,38	12,23
Cirkónium	⁹⁰ Zr	51,46	6,84	13,31
Ródium	¹⁰³ Rh	100	7,46	18,07
Palládium	¹⁰⁵ Pd	22,6	8,34	19,42
Ezüst	¹⁰⁷ Ag	51,35	7,58	21,48
Indium	¹¹⁵ In	95,84	5,79	18,86
Antimon	¹²¹ Sb	57,25	7,85	16,50
Tellúr	¹²⁵ Te	6,99	9,01	18,60
Cézium	¹³³ Cs	100	3,89	25,08
Tantál	¹⁸¹ Ta	99,9877	7,89	16,20
Volfrám	¹⁸² W	26,31	7,98	17,70
Platina	¹⁹⁵ Pt	33,7	9,00	18,56
Arany	¹⁹⁷ Au	100	9,26	20,50
Bizmut	²⁰⁹ Bi	100	7,29	16,68

Az alábbi szerves anyagok zavaró hatását, valamint borhoz való hozzáadását vizsgáltam: almasav (Sigma-Aldrich), borkósav (Reanal), borostyánkősav (Reanal, analitikai tisztaságú), citromsav (Merck, 1-hidrát, 99,5% tisztaság), etil-alkohol (GBR Rectapur, 96%), glicerin (Reanal), glükóz (Spektrum 3D, 1-hidrát), tejsav (Scharlau, 88-90%).

3.2. Felhasznált eszközök

A mérésekhez a Thermo Scientific X-Series 2 Quadrupole ICP-MS-t használtam, melyhez hexapol ütközési és reakció cella (CCT) tartozott. Ütközési és reakciógázként megvizsgáltam a H₂-He és az NH₃-He gázkeveréket egyaránt. A kinetikus energia diszkriminációt nem használtam ki. A készülék beállításait a 8. táblázat tartalmazza. A mintabevitelt perisztaltikus pumpa végezte 20 rpm sebességgel, ami 0,47 ml/perces mintabetáplálási sebességnek felel meg. A porlasztó Meinhard típusú koncentrikus porlasztó volt, melyhez Peltier hűtésű, kúp alakú kvarc ködkamra kapcsolódott.

8. táblázat: Az ICP-MS beállításai

RF teljesítmény	1400 W
Hűtőgáz áramlási sebesség	13,5 L min ⁻¹
Segédgáz áramlási sebesség	0,9 L min ⁻¹
Porlasztógáz áramlási sebesség	0,91 L min ⁻¹
Mintaáramlási sebesség	0,8 L min ⁻¹
Pole Bias	-18,0 V
Hexapole Bias	-7,8 V
7% H ₂ – 93% He CCT gázkeverék	6 mL min ⁻¹
1% NH ₃ – 99% He CCT gázkeverék	6,5 mL min ⁻¹
Ismétlésszám (main run)	3 db
Mérési idő (dwell time)	100 ms
Átfutások száma (sweep)	5 db
Felmérő vizsgálatok száma (survey run)	1 db

A mérések előtti beállításhoz tartozik a hangolás, az ún. „tune”-olás, mellyel a készülék érzékenységének ellenőrzése, esetleg optimalása történik. Ehhez a mintavétel egy *tune*-oldatból történik és a készülék, főként a lencsék paramétereinek változtatásával megfelelően nagy beütésszámot érünk el Li, Co, In, U esetében, valamint a kettőstöltés-képződést (Ba⁺⁺) és az oxidképződést (CeO) 1-1% alá szorítjuk. Az adatgyűjtést a Thermo PlasmaLab 2.5.10.319 verziójú szoftver végezte. A roncsolást Milestone Start 260D mikrohullámú roncsolóval végeztem. Az adatok kiértékelését, összerendezését és diagram formába hozatalát Microsoft Excellel végeztem.

3.3. Felhasznált minták

Hitelesített referenciamintát nem vásároltam, hanem referenciamintaként egy palack kereskedelmi forgalomban kapható, 2008-as évjáratú, Teleki Villányi kékfrankos száraz vörösbort határoztam meg, melynek címkéjén feltüntetett alkoholtartalma 12,5% volt. Ennek a bornak 10-szeres hígítást eredményező roncsolással és 10-szeres desztillált vizes hígítású standard addícióval mértem le az elemtartalmát.

Az alkalmazás 3 2011-es évjáratú házi boron történt:

- Konkordi - Medina szőlőből készült száraz vörösbor („bor 1”)
- Bianca - Pölöskei muskotály szőlőből készült száraz fehérbor („bor 2”)
- Othello száraz vörösbor („bor 3”)

4. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

4.1. Potenciális belső standardek spektrális zavarásának vizsgálata

Első lépésben kiválasztottam a lehetséges belső standardek, amelyek alig, vagy csak kis mennyiségben találhatók meg a borokban. Annak eldöntéséhez, hogy melyeket lehetnek alkalmasak a mérendő elemek mérésére, spektrális zavarás kiszűrését célzó mérést állítottam össze.

Ezért etanol nélküli és 1% etanolt tartalmazó, $100 \mu\text{g L}^{-1}$ (ppb) belső standard koncentrációjú oldatot készítettem belső standardenként, majd lemértem az összes mérendő elem összes izotópjára, H_2 -He és NH_3 -He CCT gázkeverék használatával egyaránt annak megállapításához, hogy okoznak-e spektrális zavarást maguk a belső standardek. A 9. táblázatban lévő tömeg/töltés értékeken tapasztaltam jelentős változást. Kiemeltem félkövéren azokat, melyekben eltérést tapasztaltam a két gázkeverék közt.

9. táblázat: Potenciális belső standardek spektrális zavarásai etanolos és anélküli oldatban H_2 -He és NH_3 CCT gázkeverékek mellett

Belső standard	H_2 -He CCT gázkeverék		NH_3 -He CCT gázkeverék	
	etanol nélkül	1% etanollal	etanol nélkül	1% etanollal
Sc	⁶¹ Ni, ⁶² Ni	⁶¹ Ni, ⁶² Ni	⁶⁰ Ni, ⁶¹ Ni, ⁷⁷ Se, ⁷⁸ Se	⁶⁰ Ni, ⁶¹ Ni, ⁷⁷ Se, ⁷⁸ Se
Ge	⁷⁰ Zn, ⁷⁴ Se, ⁷⁵ As, ⁷⁶ Se, ⁷⁷ Se	⁷⁰ Zn, ⁷⁴ Se, ⁷⁵ As, ⁷⁶ Se, ⁷⁷ Se	⁷⁰ Zn, ⁷⁴ Se, ⁷⁶ Se, ⁹² Mo, ¹⁰⁶ Cd, ¹⁰⁸ Cd, ¹¹⁰ Cd	⁷⁰ Zn, ⁷⁴ Se, ⁷⁶ Se, ⁹² Mo, ¹⁰⁶ Cd, ¹⁰⁸ Cd, ¹¹⁰ Cd
Y	⁵³ Cr, ¹⁰⁶ Cd	⁵³ Cr, ¹⁰⁶ Cd	¹⁰⁶ Cd	¹⁰⁶ Cd
Zr	⁹² Mo, ⁹⁴ Mo, ⁹⁶ Mo, ¹⁰⁶ Cd, ¹⁰⁸ Cd, ¹¹⁰ Cd, ¹¹¹ Cd	⁹² Mo, ⁹⁴ Mo, ⁹⁶ Mo, ¹⁰⁶ Cd, ¹⁰⁸ Cd, ¹¹⁰ Cd, ¹¹¹ Cd	⁹² Mo, ⁹⁴ Mo, ⁹⁶ Mo, ¹⁰⁶ Cd, ¹⁰⁸ Cd, ¹¹⁰ Cd	⁹² Mo, ⁹⁴ Mo, ⁹⁶ Mo, ¹⁰⁶ Cd, ¹⁰⁸ Cd, ¹¹⁰ Cd
Rh	-	-	¹³⁷ Ba	¹³⁷ Ba
Pd	¹⁰⁶ Cd, ¹⁰⁸ Cd, ¹¹⁰ Cd	¹⁰⁶ Cd, ¹⁰⁸ Cd, ¹¹⁰ Cd	¹⁰⁶ Cd, ¹⁰⁸ Cd, ¹¹⁰ Cd	¹⁰⁶ Cd, ¹⁰⁸ Cd, ¹¹⁰ Cd
In	¹¹³ Cd	¹¹³ Cd	¹¹³ Cd, ¹³² Ba	¹¹³ Cd, ¹³² Ba
Sb	-	-	¹³⁸ Ba	¹³⁸ Ba
Te	¹³⁰ Ba	¹³⁰ Ba	¹³⁰ Ba	¹³⁰ Ba
W	-	⁶¹ Ni	-	-

Megpróbáltam magyarázatot találni ezekre a zavarásokra, ennek során figyelembe vettem, hogy a szakirodalom szerint a ^1H , ^{12}C , ^{13}C , ^{14}N , ^{16}O , ^{17}OH , ^{32}S , ^{35}Cl , ^{36}Ar , ^{40}Ar atomok, illetve ionjaik okoznak leggyakrabban zavarást, de előfordulhat emellett kettőstöltés-képződés, ill. bizonyos esetekben izobár zavarás is. Az NH_3 miatt ugyanakkor több, ehhez kapcsolódó zavaró hatást is megfigyeltem.

Szkandium: H_2 -He mellett nem okoz zavarást az ajánlott Ni izotópon, viszont NH_3 mellett igen, a Se izotópon való zavarás mellett. H_2 -He-nál valószínűleg az oxigén- és hidroxidionnal alkotott poliatom okozza a ^{61}Ni zavarást ($^{45}\text{Sc}^{16}\text{O}^+$, $^{45}\text{Sc}^{17}\text{OH}^+$), míg NH_3 -nál a ^{60}Ni zavarást a $^{45}\text{Sc}^{15}\text{NH}^+$, a ^{61}Ni -t $^{45}\text{Sc}^{16}\text{NH}_2^+$, a Se zavarást $^{45}\text{Sc}(\text{NH}_2)_2^+$ vagy $^{45}\text{ScO}_2^+$ okozhatja. Az alkohol hatására nem tapasztaltam változást.

Germánium: A 70, 72, 73, 74 és 76-os tömegszámú izotópja miatt számos zavarási lehetőség fennáll, mely be is igazolódik. Izobár zavarások mellett ($^{70}\text{Zn}^+$, $^{74}\text{Se}^+$) a H_2 -He használatával zavarja az arzént ($^{74}\text{Ge}^{17}\text{H}^+$), valamint a ^{77}Se -t ($^{76}\text{Ge}^{17}\text{H}^+$). NH_3 használatával megváltoznak ezek a zavarások, mivel a hidrogénnel alkotott poliatomokat képes megszüntetni. Viszont az NH -val és NH_2 -vel alkotott poliadduktumok zavarnak a ^{92}Mo -en ($^{76}\text{Ge}^{16}\text{NH}_2^+$), valamint számos Cd izotópon: ^{106}Cd ($^{76}\text{Ge}^{15}\text{NH}_2^+$ vagy $^{74}\text{Ge}^{16}\text{NH}_2^+$), ^{108}Cd ($^{76}\text{Ge}^{16}\text{NH}_2^+$). A ^{110}Cd -ra azt a magyarázatot találtam, hogy ott közvetlenül 2 ammóniaatommal kapcsolódhatott össze a ^{76}Ge ($^{76}\text{Ge}^{17}\text{NH}_3)_2^+$). Az alkohol itt sem befolyásolta a zavarásokat.

Ittrium: A ^{106}Cd interferencia mindkét gázkeverék esetében fennáll, de nem mondható biztosra, hogy ugyanaz az okozója. H_2 -He mellett $^{89}\text{Y}^{17}\text{OH}^+$ a valószínű, míg NH_3 -nál a $^{89}\text{Y}^{17}\text{NH}_3^+$. H_2 -He esetében zavarást észleltem az ^{53}Cr -on, mely a ^{106}Cd -zavarással áll összefüggésben, kettőstöltés-képződés mellett ($^{89}\text{Y}^{17}\text{OH})^{2+}$.

Cirkónium: sok izotóppal rendelkezik, így nem meglepő a sok zavaró hatás, melyek nagy része megegyezik a két gázkeverék esetében, de a zavarások okai nem feltétlenül. Az izobár zavarást természetesen semmi nem képes megszüntetni 92, 94 és $^{96}\text{Mo}^+$ esetében, a 106, 108 és $^{110}\text{Cd}^+$ oka lehet a $^{90}\text{Zr}^{16}\text{O}^+$, $^{92}\text{Zr}^{16}\text{O}^+$, $^{94}\text{Zr}^{16}\text{O}^+$ H_2 -He esetében, míg NH_3 esetében a $^{90}\text{Zr}^{16}\text{NH}_2^+$, $^{92}\text{Zr}^{16}\text{NH}_2^+$, $^{94}\text{Zr}^{16}\text{NH}_2^+$. Csak H_2 -He esetében volt tapasztalható zavarás az ajánlott ^{111}Cd -on ($^{94}\text{Zr}^{17}\text{OH}^+$).

Ródiium: Csak NH_3 mellett okoz zavarást a $^{137}\text{Ba}^+$ -on, mely pont a mérésre ajánlott izotóp. Oka lehet a ^{103}Rh ($^{17}\text{NH}_2)_2^+$.

Palládium: izobár zavarást okoz mindössze 106, 108 és 110 tömegszámú Cd izotópokon.

Indium: izobár zavarást okoz a $^{113}\text{Cd}^+$ -on, valamint NH_3 mellett a $^{132}\text{Ba}^+$ -on melynek oka lehet a $^{115}\text{In}^{17}\text{NH}_3^+$

Antimon: NH_3 mellett zavar a $^{138}\text{Ba}^+$ izotópon ($^{121}\text{Sb}^{17}\text{NH}_3^+$ vagy $^{123}\text{Sb}^{15}\text{NH}^+$)

Volfrám: H₂-He mellett az alkoholos oldatot mérve tapasztaltam zavarást, ez volt az egyetlen mérés, melynél az etanol befolyásolta az eredményt. A ⁶¹Ni zavarására az egyetlen magyarázatot a hármastöltés-képződéssel lehet adni (¹⁸³W³⁺), mivel csak ebben az esetben lehetséges az, hogy a volfrám magánál kisebb tömegű izotópon zavarjon.

Berillium, ezüst, cézium, tantál, platina, arany, bizmut esetében nem tapasztaltam zavarást.

A belső standard kiválasztása úgy történt, hogy figyelembe vettem, hogy:

- a mérendő elemeken a szoftver által ajánlott izotópon észlelhető-e spektrális zavarás az adott gázkeverék mellett, etanoltartalomtól (vagyis szerves anyagtól) függően.
- lehetőleg monoizotópos legyen
- lefedjék a teljes tömegtartományt
- tiszta formában elérhető legyen

A monoizotóposságnak megfelel a Be, Sc, Y, Rh, Cs, Au és a Bi, melyek mindegyike rendelkezésemre állt tiszta formában. Úgy találtam, hogy H₂-He CCT gázkeverék mellett kevesebb zavaró poliadduktummal kell számolni, ráadásul a Rh alkalmazása csak ebben az esetben volt lehetséges Ba meghatározásra is. Elsőként nem alkalmaztam ezen összes elemet belső standardként, hanem kiválasztottam a szkandiumot, ródiót, céziumot és a bizmutot.

4.2. Időbeli jelváltozás vizsgálata

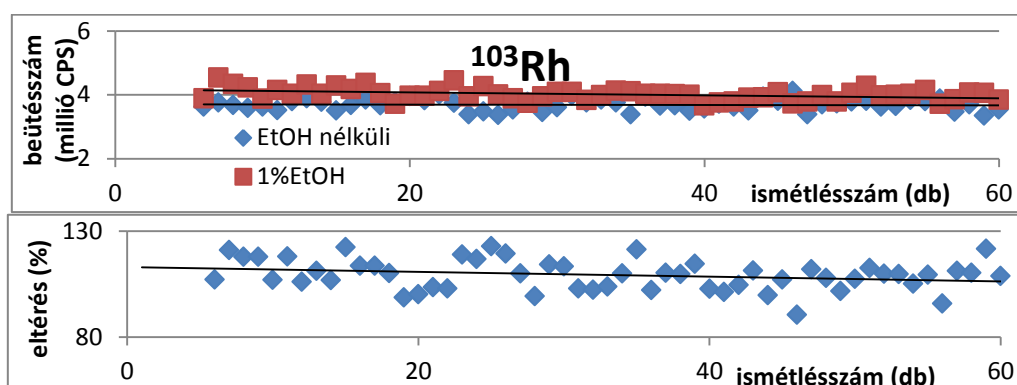
Ugyan a mérés értékelésére ilyen formában nem használható ez a vizsgálat, egy furcsaság miatt mégis ismertetem az eredményét.

Annak eldöntésére, hogy a 4 kiválasztott belső standard és a mérendő elemek beütésszáma változik-e az idő függvényében etanol hatására és anélkül, az alábbi mérést állítottam össze. Etanol nélküli és 1% etanolt, valamint 100 ppb koncentrációjú Sc, Rh, Cs, Bi-ot, és a mérendő elemeket tartalmazó oldatot készítettem, etanol nélküli és 1% etanol-tartalmú oldatokban, amiket külön-külön 60 ismétlésszámig (main run), azaz kb. 27 percen keresztül mértem.

Azért etanolt használtam, mert ez a bor legnagyobb mennyiségben jelenlévő komponense átlagosan 10-12,5%-os mennyiségével, ezért számolnunk kell hatásával direkt mintabevitel esetében. Természetesen több szerves komponenst is tartalmaz a bor, melyek esetleg más hatást váltanak ki, ezzel a későbbiekben foglalkozom. A két méréssorozatot összehasonlítva azt tapasztaltam, hogy nem minden elem viselkedik egyformán, különböző csoportokba lehet őket sorolni.

a) nem okoz jelváltozást az etanol

Ebben az esetben a szerves anyag hozzáadása nem idéz elő jelentős pozitív hatást a jel nagyságra, kezdetben legfeljebb 5-10% az eltérés. Az etanol jel nagysága a későbbiek folyamán csökken, mely a kónuszátmérő csökkenésének tulajdonítható a széntartalom lerakódása miatt, így kevesebb ion jut el a detektorig. A csökkenés következtében esetleg a vizes oldat jel nagysága alá is mehet az etanolosé, de nem jelentősen. A vizes oldat jel nagysága alig változik, ennek esetleges oka a készülék érzékenységváltozása lehet. Ebbe a csoportba tartozik az ^{52}Cr , ^{56}Fe , ^{55}Mn , ^{59}Co , ^{60}Ni , ^{65}Cu , ^{66}Zn , ^{111}Cd , valamint belső standardek közül a ^{45}Sc , ^{103}Rh és ^{133}Cs . A 3. ábrán látható a Rh példaként.

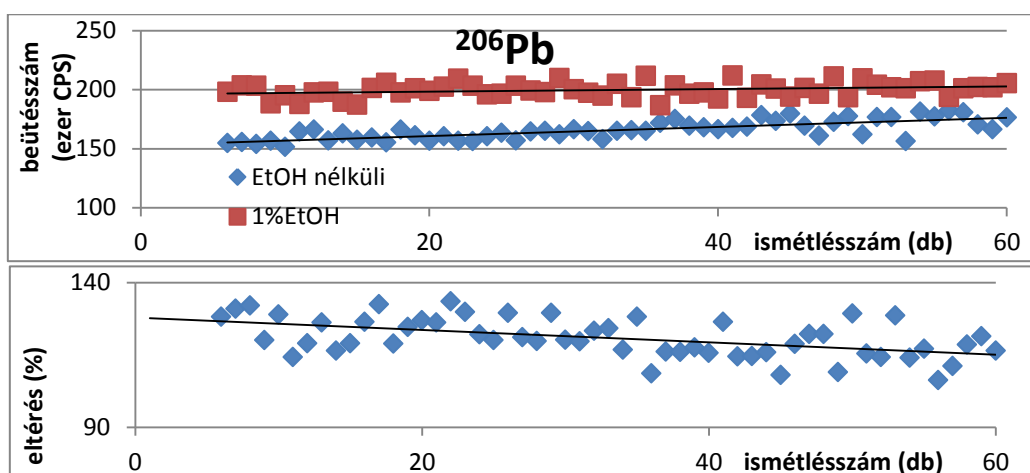


4. ábra: A ^{103}Rh beütésszáma és azok aránya etanolos és vizes oldatban

b) jelnövekedést vált ki az etanol

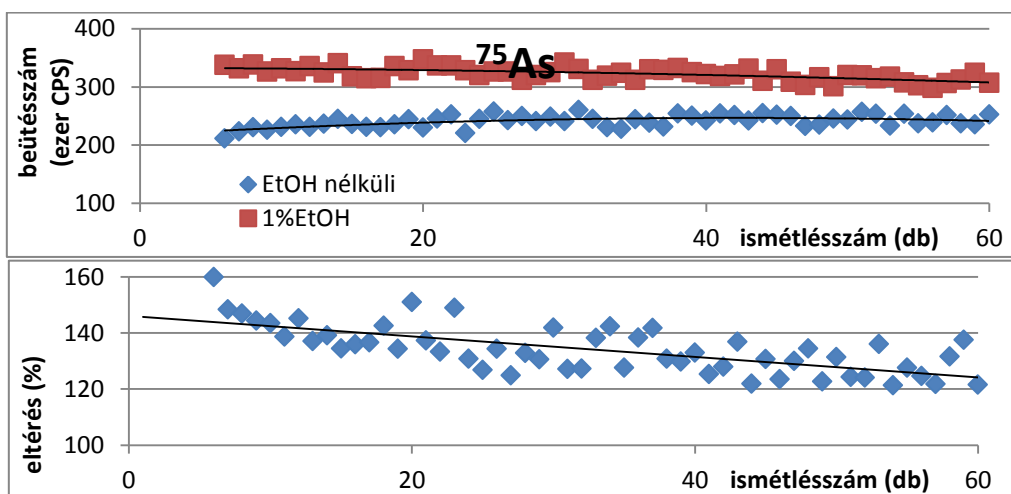
^{137}Ba esetében 20%-os jelnövekedést figyeltem meg kezdetben, mely részben az etanolos oldat jelcsökkenésének, részben a vizes oldatra való érzékenység javulásának volt köszönhető.

^{206}Pb -nál 30%-os jelnövekedést tapasztaltam, mely a mérés végére ugyan csökkent 10%-ra, ami a nagyobb mértékű érzékenységjavulásnak köszönhető, nem pedig az etanolos oldat jelcsökkenésének



5. ábra: A ^{206}Pb beütésszáma és azok aránya etanolos és vizes oldatban

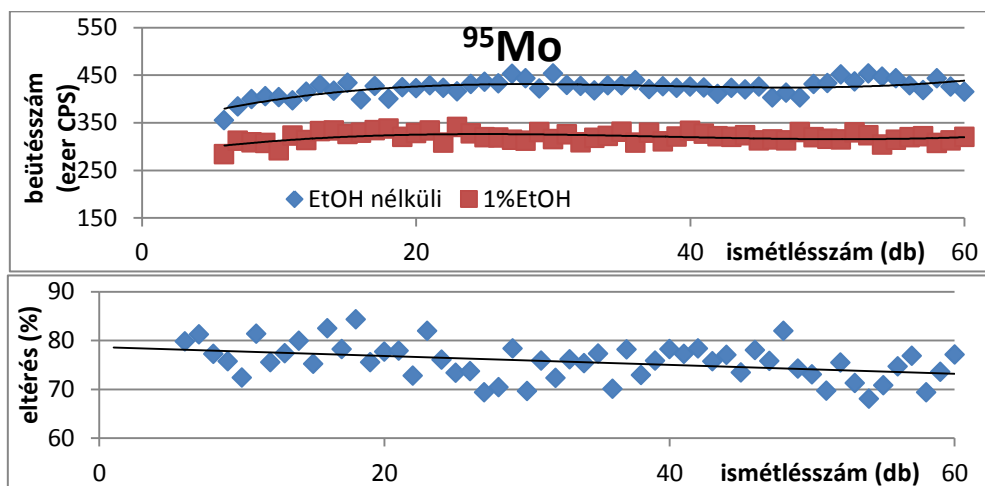
A ^{75}As és ^{80}Se speciális csoportot képez, ugyanis jelentős a jelnövekedés etanol hatására, As-nél 40%-os, Se-nél 60%-os. A mérés előrehaladtával a két oldat mért értéke ugyan közelít egymáshoz, de nem csökken 20 ill. 40% alá.



6. ábra: A ^{75}As beütésszáma és azok aránya etanolos és vizes oldatban

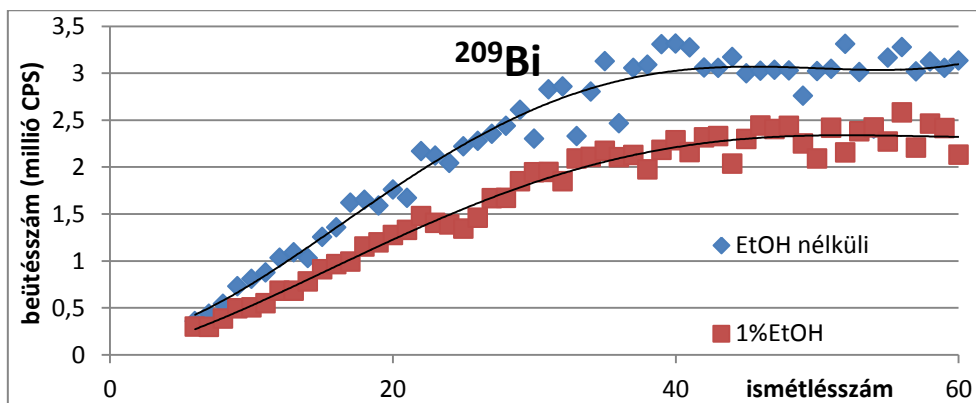
c) jelcsökkenést vált ki az etanol

^{95}Mo -nél azt tapasztaltam, hogy az etanol 80%-os jelcsökkenést idézett elő, mely 70%-ra csökkent. Megfigyelhető, hogy valószínűleg hosszabb idejű stabilizációra lenne szükség, mivel a nem lineáris a jel nagyság változása a kezdeti szakaszban, annak ellenére, hogy az etanolos és vizes oldat jelének arányuk nem mutat törést.



7. ábra: A ^{95}Mo beütésszáma és azok aránya etanolos és vizes oldatban

A legnagyobb meglepetést a ^{209}Bi okozta, mivel körülbelül 40 ismétlésszám volt szükséges etanolos és vizes oldat esetében is ahhoz, hogy jel nagysága állandó szintet érjen el. Mivel bizonytalannak ítéltam a Bi viselkedését, ezért belső standardként való használatát elvettem.



8. ábra: A ^{209}Bi beütésszáma és azok aránya etanolos és vizes oldatban

E vizsgálat alapján feltételezhető, hogy az első csoportban lévő mérendő elemekre jól működhet a Sc, Rh és Cs belső standard, mivel hasonlóan viselkednek etanol hatására. A más csoportban lévőkkel is jó eredményt lehet elérni abban az esetben, ha már a kalibráció során befolyásolta a különböző csoportban lévő elemeket az etanol vagy a borhoz hasonló mátrix hatása. Természetesen a minták között van egy 40 másodperces mosás, ami az etanol jelmódosító tendenciáját „megtöri”, így ennek bizonyítása a későbbi vizsgálatok feladatát képezi.

4.3. Makroelemek spektrális zavarásának vizsgálata

Itt említem meg a későbbi mérések eredményét, amiből kiderült, hogy a Sc nem használható belső standardként, ugyanis nagy mennyiségben volt mérhető a borban. Ilyen magas koncentrációjú Sc-ról (kb. 100 ppb) nem ír az irodalom, ezért megpróbáltam ennek a feltételezhető zavarásnak kideríteni az okát. Ezért megvizsgáltam a növényi eredetű élelmiszerben, így a borban jelen lévő P és S zavaró hatását etanol mellett és anélkül $\text{H}_2\text{-He}$ CCT-gáz használatával. Ezek eredményét a 10. táblázatban tüntetem fel.

10. táblázat: Foszfor és kén spektrális zavarásai

	etanol nélkül	1% etanollal
500 ppm foszfor ammóniumsó formában	^{45}Sc , ^{50}Cr , ^{54}Cr , ^{54}Fe , ^{56}Fe , ^{57}Fe , ^{63}Cu , ^{106}Cd , ^{108}Cd ,	^{45}Sc , ^{50}Cr , ^{54}Cr , ^{54}Fe , ^{56}Fe , ^{57}Fe , ^{63}Cu , ^{106}Cd , ^{108}Cd
500 ppm kén ammóniumsó formában	^{45}Sc , ^{50}Cr , ^{54}Fe , ^{56}Fe , ^{57}Fe , ^{65}Cu	^{45}Sc , ^{50}Cr , ^{54}Fe , ^{56}Fe , ^{57}Fe , ^{65}Cu

A belső standard kiválasztási vizsgálatokhoz hasonlóan, itt is megpróbáltam megtalálni a magyarázatot e hatások okára. Nem találtam különbséget alkohol hatására a zavarások közt, így feltételezhetően a szerves anyag nem befolyásolja azt.

Foszfor esetében a ^{45}Sc zavarást valószínűleg a nitrogénnel alkotott poliadduktuma okozza ($^{31}\text{P}^{14}\text{N}^+$). A ^{63}Cu esetében valószínűleg a PO_2^+ -ről lehet szó, ^{106}Cd és ^{108}Cd esetében nem tudom magyarázni a zavarás okát.

Zavarás észlelhető 3 Fe izotóp esetében is, viszont az ^{58}Fe esetében nem, így a vasszennyezés valószínűtlen. Feltételeztem, hogy nem a foszforral áll összefüggésben ez a zavarás, mivel kénnél is tapasztalható. Oka lehet a $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$, $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$, $^{40}\text{Ar}^{17}\text{OH}^+$. Hasonló a helyzet az ^{50}Cr -mal is, melynek oka lehet a $^{36}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$.

A kén szintén Sc interferenciát okoz, de a pontos okát nem ismerem, elképzelhető, hogy nem is ezen elemekkel áll összefüggésben, az okának kiderítése további vizsgálatokat igényelt volna. Interferencia lépett fel a ^{65}Cu -n is, mely ugyan a mérésre ajánlott, de mindössze 1 ppb körül, melynek okáról nincs feltételezésem.

A foszfor és kén jelenlétét a roncsolás sem tudja eltüntetni, így ezek a zavarások ott is jelen vannak, csak kisebb mértékben, a hígítás miatt. Az 500 ppm foszfor és kén nagyságrendileg a hígítatlan bornak felel meg, melyet terveim szerint nem ebben a formában fogok mérni. Ugyanakkor elmondható, hogy a ^{65}Cu interferenciája problémát jelenthet alacsony réztartalmú, magas kéntartalmú borok esetében, csakúgy, mint a vas meghatározásánál az ^{56}Fe -é, habár a 20 ppb körül mért érték elhanyagolható a borban lévő vaséhoz képest.

4.4. Új belső standardek kiválasztása

Mivel a Sc és a Bi belső standardként való használatát is el kellett vetni, ezért a korábban vizsgált, zavarást nem okozó potenciális belső standardek közül újakat választottam ki. Ezt az eddig felsorolt szempontokon kívül az ionizációs energiák figyelembevételével tettem. Így magas első ionizációs energiájú és a hiányzó tömegtartományokat lefedő belső standardekot választottam ki, ezek voltak a ^9Be , ^{125}Te és az ^{197}Au . Ugyan a Te nem monoizotópos, és a 125-ös tömegszámú izotópja viszonylag kis előfordulási gyakoriságú, de a magas ionizációs energiája miatt mégis reméltem a hatékonyságát.

Az időbeli jelváltozáshoz hasonló összeállítású, 100 ppb belső standard koncentrációjú, 1,25% alkoholtartalmú oldatból mértem vissza a ^9Be , ^{125}Te és ^{197}Au izotópokat 20 ismétlésszámig tartó mérés során. Nem tapasztaltam növekedési vagy csökkenési tendenciát ez idő alatt, ezért a Rh és a Cs mellett ezeket az elemeket is bevettem a belső standardek körébe.

4.5. Időbeli változás vizsgálata mosásokkal megszakított mérés esetében

Mivel a valós méréseket mosásokkal szakítjuk meg, ezért a mosást követő mintafelszívás utáni 3 main run adja a mérés eredményét. Annak vizsgálatára, hogy ez mennyire biztosít stabil jelet, a következő mérést állítottam össze.

100 ppb koncentrációban adtam hozzá a belső standardek etanol nélküli és 1,25% etanolt tartalmazó oldathoz, majd mintafelszívást követően 3 main run átlagát (1 mérés) hasonlítottam össze 12, ugyanabból az oldatból történő mérés után.

Az etanol nélküli oldat mérésénél azt tapasztaltam, hogy a Rh beütésszáma 18,5%-kal, a Te-é 8,8%-kal, a Cs-é 10%-kal, míg az Au-é 7,7%-kal csökkent a 12. mérésre az elsőhöz képest. A Be jel nagysága a tune-olás ellenére nagyon alacsony volt és nagy szórást mutatott. Valószínűleg a kis tömege miatt lóg ki a többi elem jel nagyságának nagyságrendjéből. Összességében elmondható, hogy az ismétlések alatt a belső standard jel nagysága fokozatosan, lineárisan csökkent. Feltételezhető, hogy a 12 ismétlésszám leméréséhez szükséges idő nem volt elegendő a stabilizálódásukhoz. A mérés eredményeit a 11. táblázat tartalmazza.

11. táblázat: Vizes oldatban a belső standardek beütésszáma 12 mérés során

	⁹ Be	¹⁰³ Rh	¹²⁵ Te	¹³³ Cs	¹⁹⁷ Au
1	877	10299865	125634	4271275	493907
2	869	9800525	122146	4101590	479493
3	883	9855467	122082	4133865	479219
4	897	9787051	121376	4113844	476047
5	910	9534143	118559	4063567	473564
6	896	9561488	119718	4039484	470757
7	910	9356119	117958	3956929	467169
8	935	9254247	116575	3947489	464427
9	926	9247991	116314	3938754	458925
10	885	9092250	115270	3929188	460574
11	913	9136991	115369	3846455	461105
12	910	8959574	114689	3839726	456389
átlag	901	9490476	118808	4015180	470131
szórás	20,8	370126	3327	121113	10513
RSD	2,30	3,90	2,80	3,02	2,24

Az etanolos oldatot a vizes oldatok, tehát 12 ismétlés lefutása után mértem, így ennyi ideje volt a rendszernek stabilizálódnia vizes közegben. Ekkor a Rh 3,4%-kal, a Te 11,2%-kal, a Cs 5%-kal, az Au 8,9%-kal tért el a 12 ismétlés elején mért értéktől, melyek Rh és Cs esetében jobb értékek, mint a vizes közegben. Elmondható az, hogy a Rh, a Te, valamint a Cs esetében is a mért értékek kezdenek stabilizálódni a mérés végére. Nem állapítható meg, hogy ez a hatás az etanolnak tulajdonítható-e vagy közrejátszik az előtte lefuttatott etanol nélküli mérés. Ennek eldöntésére további kísérletek lesznek szükségesek, viszont addig javaslom, hogy a későbbiekben a hasonló összetételű minták (pl. borok) felszívását előzze meg egy hosszabb idejű mintafelszívási időszak, ami biztosítja a stabil jeleket hasonló összetételű mátrix esetén. A mérés eredményeit a 12. táblázat tartalmazza.

12. táblázat: Etanolos oldatban a belső standardek beütésszáma 12 mérés során

	⁹ Be	¹⁰³ Rh	¹²⁵ Te	¹³³ Cs	¹⁹⁷ Au
1	927	7973704	134247	3432062	450667
2	929	8051200	132047	3407215	446738
3	916	8234278	123357	3447035	434469
4	942	8078727	125970	3400415	436834
5	906	8090269	126608	3388312	439975
6	901	8101012	121885	3363961	430348
7	894	7778578	126679	3303692	432879
8	895	7738263	122546	3286706	419828
9	907	7746012	120792	3329194	419982
10	902	7718703	124016	3229294	432792
11	881	7635288	121432	3267548	422941
12	917	7660185	118930	3264759	410964
átlag	910	7900518	124876	3343349	431535
szórás	17,1	207507	4553	72810	11589
RSD	1,88	2,63	3,65	2,18	2,69

4.6. Szerves anyagok hatása

A borra jelentősebb mennyiségben jellemző szerves anyagok hatását vizsgáltam külön-külön különböző koncentrációkban, annak megállapítására, hogy mennyire változtat az egyes elemek visszamérhetőségén, melyeket 100 ppb koncentrációban adtam hozzá. Az eredményeket szerves anyag nélküli oldatok eredményéhez hasonlítottam, valamint a szerves anyagok által bevitt szennyezők mértékét roncsolással meghatároztam és levontam. Mivel csak a kutatásom végén kerítettem sort a roncsolásra, ezért sajnos e szerves anyagokat használtam végig, melyek jelentős szennyeződések tartalmaztak. Emiatt néhány adat kiértékelése lehetetlenné vált, mivel ilyen nagy mértékű korrigálás nem megoldható. A 13. táblázat tartalmazza a szerves anyagoknak a szennyeződéseit $\mu\text{g L}^{-1}$ =ppb koncentrációban, melyet Rh és Cs belső standardekkel értékeltem ki interpoláltan.

13. táblázat: Szerves anyagok szennyeződései ($\mu\text{g L}^{-1}$ =ppb)

	⁵² Cr	⁵⁵ Mn	⁵⁶ Fe	⁵⁹ Co	⁶⁰ Ni	⁶⁵ Cu	⁶⁶ Zn	⁷⁵ As	⁸⁰ Se	⁸⁸ Sr	⁹⁵ Mo	²⁰⁶ Pb
glicerín	32,2				126		406					
borkősav	284	18,4	1233	1,29	169	5,71	11,7			5,74		1076
tejsav	74,4				339		56,4				154	
glükóz	24,7				200	5,72	577	1,02		4,49		
almasav	63,7				196		291			3,69		
etanol	4,6				70,4	116	54,4		3,77		734	

Azt szerettem volna megtudni, hogy milyen hatást váltanak ki a különböző szerves anyagok, hogyan befolyásolják az egyes elemek (vissza)mérhetőségét. A hatásuk esetleg tömegszázalékos vagy moláris mennyiségüktől, széntartalmuktól vagy más anyagi tulajdonságuktól függ.

Először az etanol, mint a legnagyobb mennyiségben jelen lévő szerves anyag hatásának vizsgálatával kezdem, melyet belső standard nélkül és Rh, Cs, belső standarddel értékeltem ki, mivel a vizsgálat ezen szakaszában még csak ezen belső standardekot adtam hozzá a mintákhoz. Kadmium esetében értékeltem ki egyedül interpoláltan, tehát a Rh és a Cs figyelembe vételével is, mivel csak ezen elem esik a két belső standard közé, tehát csak itt kaptam különböző eredményt. Etanolból a vizsgált felső koncentráció a 9,6% volt, mely nagyjából megfelel a hígítás nélkül bevitt bor alkoholtartalmának, ami 10-12,5% közötti általában, alsó koncentrációja pedig 0,1% volt, ez körülbelül 100-szoros hígítást jelent.

A belső standard nélküli kiértékelésnél látható, hogy a legtöbb elem ugyanolyan, változó mértékű, de csökkenő visszamérhetőségi tendenciát mutat. Megfigyelhető, hogy 0,3 és 1,1% között nem olyan nagymértékű a jelcsökkenés, mint az ennél nagyobb koncentrációknál. 1,3% etanol-koncentráció után rohamosan csökken az elemek visszamérhetősége belső standard használata nélkül. Erre példaként látható a Cu viselkedése a 14. táblázatban. 9,6%-os etanol-koncentrációnál a legtöbb elem esetében 67 és 80 ppb-vel kevesebb a visszamért anyag, vagyis 20-33 ppb-t mér a 100 helyett. Molibdén esetében azt jelenti a 9,6%- etanolkoncentrációnál mért alacsony érték, hogy ilyen mértékű szennyeződés levonása nem ad reális eredményt, további vizsgálatot igényelne tiszta vegyszerrel.

14. táblázat: a ^{65}Cu és ^{75}As %-os eltérése 100 ppb koncentrációtól szerves anyagok hatására, belső standard függvényében

		^{65}Cu			^{75}As		
		nincs	Rh	Cs	nincs	Rh	Cs
ETANOL	0,10%	-3,29	0,73	2,93	4,65	9,20	11,4
	0,30%	-10,4	-2,34	0,00	6,65	16,5	20,5
	0,50%	-10,1	4,12	3,22	18,8	37,9	36,6
	0,70%	-11,1	-1,12	-3,45	27,6	40,9	38,6
	0,90%	-7,9	6,09	6,54	40,1	63,1	63,7
	1,10%	-11,8	5,45	2,37	43,8	72,5	69,2
	1,30%	-15,2	-1,40	-1,02	45,8	70,1	70,5
	1,70%	-21,4	-2,87	-2,07	48,2	84,4	85,4
	1,90%	-27,2	-0,80	-1,35	52,8	107	106
	5%	-55,9	0,25	1,40	74,4	272	276
	9,6%	-80,8	-12,0	-8,09	30,3	331	347

A többségtől eltér az arzén és a szelén viselkedése, ugyanis alkohol hozzáadására nemhogy csökkenne, de ugrásszerűen nő a mért mennyiségük. Erre a magyarázat Grindlay et al. szerint az, hogy a plazmába jutó és ott képződő $^{12}\text{C}^+$ ionok átadják töltésüket az arzénnek, töltéscicserélődés megy végbe, így elősegítik az ionizációját (GRINDLAY et al., 2008.). Az As viselkedése etanol

hatására a 14. táblázatban látható. Valószínűleg ugyanez a magyarázata a szelén hasonló viselkedésének is, mivel egymás mellett helyezkednek el a periódusos rendszerben. Így hasonló a tömegszámuk, valamint az ionizációs energiájuk is alig tér el. 9,6% etanolkoncentrációnál már az As és Se jelnövekedése is megtörik.

Az etanol hatásának vizsgálata után külön méréssel történt az összes többi szerves anyag vizsgálata. Az első szerves anyag, a glicerín esetében látható, hogy 0,1%-nál is kb. 4 ppb-vel csökken a jel nagyság, mely 1%-nál már közel 12 ppb eltérésre módosul. Megfigyelhető, hogy tejsavnál 0,1%-nál jóval alacsonyabb értékeket mér, mint az előbb vizsgált glicerinnél, mely a későbbiekben is igaz a szerves anyagokra. Tehát a magas szervesanyag-koncentráció valóban jelcsökkenést eredményez azáltal, hogy a mintázó és merítő kónusz nyílásátátmérőjét csökkenti a szén lerakódásával. Az is látható, hogy a szervesanyag-koncentráció növekedésének hatása így nehezen értékelhető ki, mivel nem állapítható meg, hogy milyen mértékű jelcsökkenést okoz az előzőleg lerakódott szénréteg. Ezért azt sem tudom megállapítani, hogy mely szerves anyagoknak milyen hatása van, azt esetlegesen több méréssel, nagyobb mintaszámmal lehetne igazolni, melyekben változtatom a vizsgálat sorrendjét, valamint hosszú mosásokkal szakítom meg azt. Ilyen irányú vizsgálatokat nem végeztem a továbbiakban.

Belső standard használatával a fentebb említett hatások kiküszöbölhetők a legtöbb elem esetében az etanol koncentrációjának változtatásával, a már túl magas 9,6%-os koncentrációt leszámítva. Jól szerepelt ilyen téren a Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr és a Ba, valamint 1,9% koncentrációig a Cd. Mo is, viszont Mo esetében a túl nagy mértékű szennyeződés levonása miatt nem értékelhető a mérés. Pb-nál bizonytalannak tűnik a belső standard korrekció, több alacsonyabb koncentrációnál is kilengés mutatkozik. Kivételt képez az As és a Se, melyet már a korábbiakban említettem. Erre a két elemre nem korrigál megfelelően a Rh és a Cs, mivel teljesen más viselkedéssel rendelkeznek. Új belső standardet a későbbi mérések során fogok kipróbálni ezen elemekre, a már korábban említett Te-t és Au-t, melyeknek az ionizációs energia szerinti hasonlósága miatt remélhetőleg ugyanígy fognak viselkedni.

A többi szerves anyag esetében már nem mindenütt működött ilyen jól a korrekció. A feltételezett kónusz-nyílás átmérőjének csökkenését itt nem követi olyan jól a belső standard, de így is jobb eredmény kapható, mint belső standard használata nélkül. Viszonylag jól korrigál a glicerín és glükóztartalmú mátrixban mindkét belső standard. 1%-os glükóznál a Cs belső standardre valamilyen hiba következtében rossz eredményeket mért a készülék, ennek tulajdonítható a hibás korrekció minden esetben. 2,5%-os koncentrációnál is szembetűnően rosszul korrigált, melyet a készülék pillanatnyi hibás működésének tudok be.

Tejsav, almasav, borkősav és borostyánkősav esetében nem tudtam mivel magyarázni a viselkedésüket, ezeknek a mintáknak a lemerését is ugyanolyan idejű mosás előzte meg, mint a többi szerves anyagét.

Ezen szerves anyagok a borban egyszerre lesznek jelen, több más, kisebb koncentrációjú vegyülettel, valamint makro- és mikroelemekkel együtt, összetett mátrixot fognak alkotni. Mivel e szerves anyagok koncentrációk külön-külön való vizsgálatánál a belső standard nem minden esetben korrigált megbízhatóan, ezért arra a következtetésre jutottam, hogy a tényleges borminta mérésénél valamilyen mértékű hígítást kell alkalmazni.

4.7. Elemtartalom-meghatározás referencia-módszerrel

Ahhoz, hogy a hígításokat értékelni tudjam, szükségem volt egy referenciamintára, mely egyelőre nem egy kereskedelmi forgalomban kapható referencia borminta volt, melyek költsége miatt nem tudtam megengedni magamnak, hanem egy olyan bor, melynek elemtartalmi összetételét több módszerrel is lemértem. Az egyik ilyen módszer volt a roncsolásos mintaelőkészítést követő multielemes ICP-MS mérés, melyet salétromsavval és hidrogén-peroxiddal végeztem, majd a mintát 10-szeresére hígítottam. A másik referenciamódszer a 10-szeres hígítást követő standard addíció volt, ugyancsak ICP-MS-rel.

Ehhez a meghatározáshoz és a későbbi vizsgálatokhoz 1 bormintát választottam ki, mely egy palack kereskedelmi forgalomban kapható, 2008-as évjáratú, Teleki Villányi kékfrankos száraz vörösbor volt, melynek a címkéjén feltüntetett alkoholtartalma 12,5%. Ezt a mérések sorozata alatt eredeti dugójával lezárva, hűtőszekrényben tároltam. A standard addíciót és a roncsolást Rh és Cs belső standard interpolált használatával értékeltem ki. Ezek eredményeit a 15. táblázat tartalmazza.

15. táblázat: Elemtartalom meghatározása standard addícióval és roncsolással (ppb)

		⁵² Cr	⁵⁵ Mn	⁵⁶ Fe	⁵⁹ Co	⁶⁰ Ni	⁶⁵ Cu	⁶⁶ Zn
Standard addíció	átlag	11,9	518	-	1,96	12,2	20,0	119
	szórás	0,2	11	-	0,05	0,4	0,4	3
	RSD%	1,68	2,13	-	2,72	0,35	4,58	2,19
Roncsolás	átlag	9,29	511	3150	1,55	8,31	18,9	154
	szórás	0,24	11	104	0,03	0,35	0,3	23
	RSD%	2,57	2,67	3,31	2,07	4,3	1,73	15

		⁷⁵ As	⁸⁰ Se	⁸⁸ Sr	⁹⁵ Mo	¹¹¹ Cd	¹³⁷ Ba	²⁰⁶ Pb
Standard	átlag	-	5,05	360	5,2	0,37	81,9	16,2
	szórás	-	0,33	9	0,3	0,02	1,3	0,4
	RSD%	-	6,6	2,63	5,01	6,62	1,64	2,82
Roncsolás	átlag	28,3	4,26	509	17,9	0,15	84,4	35,4
	szórás	1,6	1,02	16	7,5	0,05	1,6	1,1
	RSD%	5,8	2,38	3,23	41,9	31,4	1,78	3,06

Látható, hogy egyes elemeknél nagy különbség van a roncsolás és a standard addíció közt, pl. Cr, Ni, Zn, Sr Mo és az Pb esetében. Ebben az esetekben a pontos meghatározáshoz több standard addícióra és roncsolásra lenne szükség, nem tudtam egyértelműen eldönteni, hogy melyik értéket tekinthetem helyesnek. Mn, Cu, Se, Cd és Ba elemeknél viszont közeli értékek jöttek ki mindkét referencia módszernél. Megfigyelhető, hogy roncsolás során az RSD%, vagyis a szórás/átlag*100 érték általában nagyobb, valamivel bizonytalanabbnak mondható az értéke. Viszont As és Fe esetében nem sikerült meghatározni a mennyiségüket standard addícióval, ekkor csak a roncsolás eredményét tudtam figyelembe venni. Az As mennyisége a kis szórás és RSD% ellenére bizonytalannak mondható a rosszul sikerült kalibráció miatt.

4.8. Hígítás kiválasztása

A bor hígítása során a minta mátrixának relatív mennyisége ugyan nem csökken a mérendő elemekhez képest, viszont az abszolút mennyisége a mintában igen. Mivel korábban bebizonyosodott, hogy a hígítatlan mintabevitel esetén még a belső standard sem képes korrigálni a külön-külön vizsgált szerves anyagok jelcsökkentő (egyres elemeknél jelnövelő) hatását, ezért ehhez a módszerhez folyamodom.

A hígítatlan bor vizsgálata azért sem lehet megoldás, mert többnyire a bor hamutartalma 1,2 és 3 g/l közötti, ami 0,12-0,3%-nak felel meg. Az ICP-MS megfelelő működéséhez a minta oldottanyag-tartalma maximum 0,1-0,2% lehet, ami a hamutartalmat, vagyis ásványianyag-tartalmat jelenti. Ha ezt a szempontot vesszük figyelembe, akkor az alacsony hamutartalmú borok még vizsgálhatók, ám a magas, 0,3% hamutartalom körüliek már nem. Ha nem mérjük le elemtartalom-meghatározás előtt a bor hamutartalmát, és nem győződünk meg róla, hogy 0,2% alatt van, akkor mindenképpen ajánlott legalább kétszeres hígítást alkalmazni.

4.8.1. Hígítás kiválasztása vizes kalibráció alapján

Széles tartományban vizsgáltam a hígítási faktort, a 100-szorostól az 50, 10, 5-szörösön át egészen a 2-szeresig, melyet először vizes kalibrálósorral tettem. Hígításonként a mintaszám 3 volt. A mért értékeket Rh és Cs belső standardekkel, valamint anélkül is kiértékeltem, melyeket a melléklet 1-3 táblázatában tüntettem fel. Az így kijött értékeket a korábban meghatározott bor elemtartalmához hasonlítottam, ahol lehetett. Itt még nem az volt a célom, hogy pontos egyezést találjak, hanem hogy megtaláljam azt a hígítási faktort, mely mellett a későbbiekben várhatóan a legpontosabb értékeket kaphatom, tehát nagyjából a legközelebbi értéket adja. A későbbiekben ebben segítségemre lesznek az új belső standardek, valamint a mátrixillesztés is.

Belső standard nélküli kiértékelésnél kevés egyezést találtam a bor elemtartalmával. Mn-nál az 5 és 10-szeres, Fe-nál az 50-szeres, Zn-nél az 50-szeres, valamint ^{95}Mo esetében egyezett meg az érték 10 és 5-szörös hígításnál. Emellett a ^{137}Ba -nál az 50 és 100-szoros hígítás adott jó eredményt. A belső standard nélküli eredményeket a melléklet 1. táblázatában láthatók.

Azt tapasztaltam, hogy a legtöbb esetben az egyezést Rh belső standard használata adja. Cr-nál a 10-szeres, Co-nál az 10, 5, és 2-szeres, Cu-nél az 5-szörös, Zn-nél az 10 és 5-szörös hígítás adja, valamint Fe-nál is a legjobb eredményeket az 5 és 10-szeres hígítás adta. Se-re a legpontosabban az 5 és 10-szeres hígítás adta, de a Rh-tól eltérő viselkedése miatt nem lehet ebből messzemenő következtetést levonni. Emellett az Pb eredményei szinte bármely hígítás figyelembe vételével jónak mondhatók, viszont a legpontosabbat az 50-szeres hígításnál kaptam, ha a standard addíciót tekintem hasonlítási alapnak ebben az esetben. Jó eredményeket adott 50 és 100-szoros hígításnál ^{137}Ba esetében is. A Rh-mal korrigált eredmények a melléklet 2. táblázatában láthatók.

A Cs csak Mn esetében 10, 5 és 2-szeres hígításnál, Mo esetében 2-szeres, valamint Sr esetében 50-szeres hígításnál tudott jobb eredményt produkálni, mint a Rh. Emellett szintén jól korrigálta a Pb mennyiségét, valamint a Ba-ét 50 és 100-szoros hígításnál. A Cs-mal korrigált eredmények a melléklet 3. táblázatában láthatók.

A Cd-ot sajnos egyik belső standard sem tudta korrigálni megfelelően magas hígítás faktor mellett, ugyanis kimutatási határ alatt volt a mennyisége, csak alacsony hígítási faktor mellett vált kimutathatóvá, akkor viszont egyeztek az eredmények.

4.8.2. Hígítás kiválasztása etanolos kalibráció alapján

Mivel egy multieleemes mérési módszert szeretnék kidolgozni, ezért a célom mindössze egy hígítási faktor kiválasztása volt. A legjobb eredményeket az 5 és 10-szeres hígítás esetében értem el. A 100-szoros hígítás már a roncsolásos mintaelőkészítés hígítását is meghaladja, emellett gyakran kimutatási határ alatti értékeket eredményez olyan elemek esetében, mint a Co, vagy a Cd, belső

standard használatával is. Az 50-szeres hígítás sem szolgált sokkal jobb eredményekkel, ezért ezeket elvettem. A 2-szeres hígítás már néhány esetben elfogadható eredményekkel szolgált, ám nagyobb szervesanyag-tartalmú borok esetében nem garantálható a sikeressége, így az 5 és 10-szeres hígítás közül kellett választanom.

Annak eldöntésére, hogy a későbbiekben az 5 vagy a 10-szeres hígítást használjam, további kísérletet állítottam össze etanolos kalibrációs sorral. Ehhez a kalibrációs sor etanol-tartalmát a bor átlagos alkoholtartalmához próbáltam igazítani, vagyis 5-szörös hígítás esetén a kalibrálóba 2,5%, 10-szeres hígítás esetén pedig 1,25% etanolt tettem. Az etanol szennyeződések hozzáadtam a kalibrációs sorhoz, mivel ezekből minden kalibrálási ponthoz ugyanolyan mennyiség került. Az így mért eredményeket Rh és Cs belső standarddal, valamint anélkül értékeltem ki. Azt tapasztaltam, hogy a legtöbb elem esetében a 10-szeres hígítás jobb eredményekkel szolgált. Az 5-szörös és 10-szeres hígítás eredményeit a melléklet 4. és 5. táblázata tartalmazza.

Megfelelő eredményt kaptam 10-szeres hígítás esetében Rh belső standarddal Fe-ra, Co-ra, Cu-re, Zn-re, valamint Cd-ra, bár utóbbira nagy szórással. Jól szerepelt a Cs belső standard Mn és Ba esetében, valamint Rh-hoz hasonlóan Cu és Cd esetében is. Cr, Ni, Sr, Mo és Pb esetében nem egyezett a kapott érték. Mo esetében ez azzal magyarázható, hogy az etanol nagy mennyiségű alkoholt tartalmazott, a korrekció nem sikerült megfelelően, ezért további vizsgálatot igényelne tisztább vegyszerekkel.

Amiatt, hogy 10-szeres hígítás esetében etanol mellett viszonylag sok elem esetében közel azonos eredményt adott a valós elemtartalommal, ezt a hígítást választottam. A későbbi mérések során többféle kalibrációs sort kipróbáltam.

4.9. Kalibrációs sorok vizsgálata

A mérés pontosabbá tehető azáltal, ha a kalibrációs sor mátrixát hasonlóvá tesszük a mintáéhoz, jelen esetben borokra jellemző szerves anyagokkal. Ezáltal a belső standardnak kisebb változást kell korrigálnia a mintában.

3 különböző, egy vizes, egy 1,25% etanoltartalmú és egy „bormátrixos” kalibrációs sort készítettem, melyeket lemértem a mérési sorozat elején, majd a mintákat ezekkel a kalibrációs sorokkal külön-külön értékeltem ki.

Az 1,25% etanol-tartalom a 12,5%-os átlagos etanol-tartalom 10-szeres hígítás utáni megfelelője. A „bormátrixos” kalibrációs sornál a szerves anyagok összetételét úgy választottam meg, hogy az egy általános összetételű bor főbb komponenseinek mennyiségével egyezzen meg. Ezek voltak az etanol, glicerín és borkősav, melyeket 1,25%, 0,06% és 0,03%-ban adtam hozzá. Mivel ha lehetséges, célomat úgy szeretném elérni, hogy nem dolgozok ki külön módszert édes és száraz

borokra, ezért nem készítettem cukortartalmú a kalibrálósort, hanem ezen kalibrálósorokkal igyekeztem megfelelő eredményt elérni édes (édesített) borok esetén is.

Azért, hogy ne csak egy szervesanyag-összetételű bor elemtartalmát mérjem a különböző kalibrálósorokkal és a belső standardekkel, de ne is kelljen referenciamódszerrel meghatároznom több, változatos összetételű bor elemtartalmát, ezért a korábban kiválasztott bor összetételét változtattam szerves anyagok hozzáadásával. A szerves anyagokból ugyanazokat használtam, melyeket korábban roncsolással meghatároztam, emiatt egyes adatokat a korrekció ellenére nem lehet megfelelően értékelni. A hígítatlan borra vonatkozó hozzáadott szerves anyagok és koncentrációkat a 16. táblázat tartalmazza, melyeket tehát mérés előtt még egy 10-szeres hígításon estek át. A referencia bor szervesanyag-összetételét ugyan nem határoztam meg, de ilyen mértékű hozzáadásával a vegyületeknek nem léphettem túl jelentősen a borra jellemző egyes koncentrációikat, és egy változatos összetételű mintasort hoztam létre.

16. táblázat: Hígítatlan borra vonatkozó hozzáadott szerves anyagok és koncentrációk

hozzáadott szerves anyag	koncentráció
glicerín	0,5%, 1%
borkősav	0,5%
almasav	0,5%
tejsav	0,5%
glükóz	1%, 2,5%, 5%

Az eredmények értékelése két szempont szerint történhet, ugyanis lehet hasonlítani a változatlan összetételű borhoz, mellyel a belső standard korrekciója értékelhető szervesanyag-tartalomtól függően, valamint összehasonlíthatók a referenciamódszerrel meghatározott elemtartalomhoz. Mindkét kiértékelést el fogom végezni.

4.9.1. Változatlan összetételű borhoz való hasonlítás

A szerves anyaggal változtatott összetételű bort itt a változatlan összetételűhöz hasonlítom, melyet utolsóként mértem le a mintasorban. Az értékelésre statisztikai módszert használtam, ugyanis az Excelben található függvénnyel, t-próbával hasonlítottam össze őket, mely arra szolgál, hogy megállapítsuk, két minta mért eredményei egymástól szignifikánsan eltérnek-e. A t-próbák típusai közül kétmintás, egyenlő varianciájút használtam abban az esetben, ha a szórások nem térnek el vagyis pozitív az f-próba, kétmintás, nem egyenlő varianciájút, ha az f-próba negatív lett. Az f-próbával állapítottam meg, hogy a két halmaz varianciája nem tér el jelentős mértékben. Az f-

és a t-próbát abban az esetben tekintettem negatívnak, vagyis nem egyezőnek a két halmazt, ha értékük 0,05 alatti volt. Az eredményeket elemenként külön-külön értékelem.

Króm: belső standard nélkül az látható, hogy a kezdeti glicerines mintáknál alacsonyabb koncentrációt mér, mint a mérési sor végén mért eredeti bornál, nem is talál egyezést köztük a t-próba. Viszont a későbbi minták során belső standard nélkül is egyezőnek találja a szerves anyagokkal kiegészített bort az eredetivel. Ennek a magyarázata lehet, hogy a készüléknek szüksége lett volna a borminta felszívását követően stabilizációs időre vagy pedig a glicerinnel tulajdonítható ez a hatás. Ennek eldöntése további vizsgálatokat igényelne. Belső standard használatakor a legtöbb eltérést a borkősav okozta, melyet nem lehetett korrigálni, valamint egyes esetekben az almasav. Ezeket leszámítva viszont egyezést talált a t-próba kalibrációtól függetlenül Rh, Te használatával is. A borkősav eltérése a korrekció ellenére lehet esetleg a szennyezés eredménye is, mely szintén további vizsgálatot igényel. Krómra vonatkozó t-, ill f-próbák a melléklet 6. táblázatában láthatók.

Mangán: belső standard nélkül glicerín, borkősav és almasav esetében nem érhető el egyező eredmény semelyik kalibrációs sorral, viszont a többi esetben igen. Belső standardek közül a Te mindhárom kalibrációnál és az összes szerves anyagnál egyező eredményt adott. A Rh magas glicerín és borkősav koncentrációjánál nem működött megfelelően. A Cs a bormátrixos kalibrációnál, működött a legjobban 0,5%-os glicerint és 2,5%, valamint 5%-os glükózt leszámítva, de a többi kalibrációnál elmarad a hatékonysága. Az Au ugyanilyen eredményeket ért el bármely kalibrációt figyelembe véve.

Vas: Belső standard nélkül a mérés kezdetén nem egyeznek meg az eredmények 0,5 és 1%-kal megnövelt glicerín, valamint 0,5%-kal megnövelt borkősav koncentrációiknál. A belső standardek változó eredményt értek el. Ugyan a t-próba szerint a bormátrixban a Cs és az Au korrigál a legjobban, viszont nem veszi figyelembe azt, hogy néhány esetben negatív értékek is kerültek az eredmények közé, így ezt nem tudtam elfogadni. A legjobb korrekciót is a Te adta vizes és alkoholos kalibrációnál.

Kobalt: Belső standard nélkül mindhárom kalibrációnál a glicerint és a borkősavat leszámítva jó eredményt kaptam. Rh-mal 1%-os glicerín, valamint almasav hozzáadása esetében tapasztaltam eltérést, a többi esetben megegyeztek a modell oldatok a referenciaborban mért elemkoncentrációkkal. Te-ral csak az 1%-os glicerín okozott problémát, Cs és Au esetében pedig a 0,5%-os glicerín és a 2,5%, valamint 5%-os glükóz volt szinte minden esetben nem egyező, kalibrációtól függetlenül.

Nikkel: Belső standard nélkül nem lehetett jó eredményt elérni, az eltérő összetételű kalibrációnál alig találtam egyezést. A belső standard sokat segített a korrekción, ugyanis Rh-mal mindhárom kalibrációnál, minden szerves anyagnál jó eredményt kaptam. A Te is elég jól tudott

korrigálni, ugyanis csak 0,5%-os glicerinnél és 5%-os glükóznál tapasztaltam eltérést. A Cs is megfelelően működött, vizes és etanolos kalibrációnál csak az 5%-os glükóznál nem tapasztalható egyezés. Emellett az Au is vizes, valamint etanolos kalibrációnál a legtöbb esetben jól korrigált.

Réz: Belső standard nélkül mindhárom kalibrációnál a 0,5%-os glicerinnél, borkősav és 5%-os glükóz tért el. Mivel az 1%-os glicerinnel egyezett, így feltételezem, hogy a Cu stabilizálódásának elégtelensége okozta a 0,5%-os glicerinnél eltérést. A belső standardek változó eredményt értek el, nem volt olyan, mellyel minden szervesanyagösszetétel-változtatást és érzékenységváltozást ki lehetett volna küszöbölni. A Rh és a Cs helyrehozta a 0,5%-os glicerinnél okozta Cu jelintenzitás változást, de a szerves savak és az 5%-os glükóz oldat hatását nem. Az 5%-os glükóz hatását semmi nem tudta helyrehozni. Nem volt jelentős javulás a kalibráló oldatok mátrixillesztésével sem.

Cink: Belső standard nélkül mindhárom esetben 1%-os glicerinnél, valamint 5%-os glükóznál tért el, a többinél egyeztek a mért koncentrációk. A glicerinnél okozta eltérés magyarázható a jelentős mértékű Zn-szennyezéssel. A belső standardek a legtöbb esetben nem tudták korrigálni megfelelően, viszont a legjobb eredményt a Te adta bormátrixos kalibrációval, ahol csak az almasav és az 5%-os glükóz esetében kaptam eltérő eredményt. Ezt követte az Au, mely mindhárom kalibráció mellett az előzőleg említetteken kívül 2,5%-os glükóznál tért el.

Arzén: a későbbiekben nem tudom mihez hasonlítani az eredményét, valamint a vezérlőszoftver hibája miatt nem is tudtam rá beállítani belső standardet, így a kiértékelése anélkül történt. Belső standard nélkül az látható, hogy vizes és etanolos kalibrálással szinte tökéletesen ugyanolyan eredmények jönnek ki. Az egyedüli eltérést az 5%-os glükóz adta, melyet az As szennyezéssel lehet magyarázni. A bormátrixos kalibrálással kimutatási határ alatt tudtam mérni az arzént, így azt nem is értékeltem.

Szelén: A bormátrixos kalibrációt itt sem lehet értékelni, ugyanis a kimutatási határ közelében vagy az alatti értékeket mértem ebben az esetben. Vizes és etanolos kalibrációnál a kezdeti glicerines minták tértek el mindössze, a többi egyezett, nem találtam közöttük különbséget ilyen szempontból. A belső standard használata nem hatott kedvezően az egyezésre, rontott az eredményeken. Ez azt igazolja, hogy a belső standardek viselkedése eltér a szelénétől és nem váltak be az ionizáció alapján választott új belső standardek sem.

Stroncium: Belső standard nélkül a módosított összetételű borok stronciumtartalma glicerinnél és borkősav hozzáadása mellett tért el az eredeti bormintára mért Sr koncentrációtól, a többi szerves anyag esetén azoktól az összetétel változástól függetlenül azonos az eredmény. Tökéletesen korrigálta a hozzáadott szerves anyag okozta jelváltozást a Rh és a Te, kalibrációtól függetlenül, valamint Cs vizes és etanolos kalibrációnál.

Molibdén: Az etanolban lévő nagy mennyiségű szennyeződés miatt nem lehet értékelni az etanolos és bormátrixos kalibrációt. Vizes kalibrálóban belső standard nélkül a 0,5%-os glicerinnél,

valamint a 2,5% és 5%-os glükózzal módosított bor tért el, a többi azonos Mo mennyiséget mért. Egyik belső standard sem tudta korrigálni a kezdeti jelcsökkenést, hanem még rontott rajta, mivel nem egyezik meg a viselkedésük a molibdénével. Nem tudtam különbséget tenni így a szerves anyagok közt, különböző szervesanyag-összetételű borokban való mérhetősége további vizsgálatot igényel.

Kadmium: belső standard használata nélkül szinte minden esetben egyezést tapasztaltam vizes és etanolos kalibrációval mért Cd koncentrációk között, viszont bormátrixhoz illesztett kalibrálósorokkal negatív értékek jöttek ki. A bormátrixhoz illesztett kalibráló oldatsor valószínűleg olyan mértékű szennyeződést tartalmazott, amelyhez viszonyítva a nagyon kis koncentrációban mérhető (~0,1 ppb) Cd koncentráció kimutatási határ alá került, így belső standarddel sem volt értékelhető. A belső standardekkel is hasonlóan jó eredményeket kaptam vizes és etanolos kalibrációnál, viszont olyan kis mennyiségekről van szó, hogy az alacsony kadmium-koncentráció biztosabb kimutatása további vizsgálatokat igényel.

Bárium: belső standard nélkül folyamatosan csökken a mennyisége a tejsavig, innentől egyezik a mennyisége mindhárom kalibrációnál. Emiatt feltételezem, hogy nem csak a szerves anyagok tulajdonságával áll összefüggésben, hanem a stabilizációs idővel is. A Te tökéletesen korrigálta a mintaoldatok összetételének változása következtében kialakuló jelváltozásokat bármely összetételű kalibráció mellett. A Te után a legjobb eredményt a Rh adta, mely 1%-os glicerinnel, valamint borkősavtartalom-változás esetében nem korrigált megfelelően mindhárom kalibrációnál. A Cs és az Au változó eredményeket mutatott.

Ólom: belső standard nélkül glicerinnel és borkősav esetében nem tudott korrigálni egyik kalibrálósorral sem, viszont borkősavnál ez magyarázható a jelentős mennyiségű szennyeződéssel, melyet a korrekció sem tudott teljesen ellensúlyozni. A borkősav hatásának vizsgálata további vizsgálatot igényel. Tökéletesen egyik belső standard sem volt alkalmas a jelváltozást korrigálni, de a borkősavat leszámítva csak a 2,5 és 5%-os glükózt nem tudta korrigálni a Cs és az Au.

4.9.2. Tényleges elemtartalomhoz hasonlítás

Mivel egyes elemek esetében nem tisztázott, hogy mely koncentráció is tekinthető valós értéknek, ezért ott szélesebb tartományban ítéltam jónak az eredményt, valamint sokszor azt is figyelembe vettem, hogy az adott belső standard elem mennyire jól korrigálja az összetétel-változást. Míg nem tisztázódik a modell kísérletekhez használt bor pontos és tényleges elemtartalma, ezt tekintettem a legjobb megoldásnak. Ahol lehetett ajánlásokat is tettem a legmegfelelőbb kalibrációra és belső standardre.

Króm: mennyiségét nem tudtam pontosan meghatározni referencia módszerekkel (roncsolás és standard addíció). Megfigyelhető, hogy a belső standard nélküli kiértékelés esetében, etanolos és vizes kalibrációnál, jóval alacsonyabb koncentrációértékeket mértem, mint bármely belső standard korrekció használatával kapott értékeknél. A korrekció ellenére a borkősavat is tartalmazó bormátrixos kalibráció magasabb értékeket eredményezett, melyet szennyezéssel magyarázok. A szennyezést nem lehetett kielégítően korrigálni, tisztább anyagokkal kell ezt a mérést megismételnem. A **Rh** és **Te** a legtöbb esetben jól korrigálta a szervesanyagösszetétel-változást, valamint **vizes és etanolos** kalibráció mellett is magasabb értékeket adott, mint a belső standard nélküli értékelés, mely közelített a referencia módszer

Mangán: értéke közel egyező a referencia módszereknél. A belső standard nélküli kalibrációval nem sikerült ezt az értéket mérnem, valamint folyamatos növekedés is látható a Mn-koncentráció értékekben, azaz a jelintenzitások, illetve készülékérzékenység emelkedett („drift”). Belső standardek közül a *drift* helyrehozásában kiemelkedően jól szerepelt a **Te**, mely itt is pontos eredményt adott **mindhárom** kalibrációnál, de a második legjobbként korrigáló **Rh-ot is** ajánlom belső standardnek.

Vas: Mivel a standard addícióval nem sikerült meghatározni a mennyiségét, ezért csak egy referenciaérték állt rendelkezésemre. Ehhez az értékhez hasonlítva a **Te** adta a legjobb értéket **vizes** kalibrációnál, mely emellett jól korrigálta a szervesanyag-változást is. Elfogadható eredményt és korrekciót ért el **bormátrixos** kalibrációnál is. Az Au is a referenciaérték közelében mért vizes kalibrációnál, de a szervesanyag-korrekciója nem kielégítő, főleg glükóz esetében.

Kobalt: referenciamódszerrel mért értéke alacsony volt, így nagyobb a bizonytalansága a mért értéknek. Vizes kalibrálósor mellett minden esetben a legalacsonyabb értékeket mérte, amely kb 30%-kal kisebb a roncsolás kapott eredményének, de az etanolos és főleg a bormátrixos kalibrációval mért, a roncsolással kapott Co-koncentrációhoz jobban közelítő koncentrációkat a felhasznált vegyszerek szennyezettségének tudom be, tehát a kobalt is újabb mérést igényelne tisztább vegyszerekkel. Ennek megismétléséig viszont a **Te-t** ajánlanám belső standardnek **vizes és etanolos** kalibrációnál, a szerves anyagok hatásának jó korrekciója miatt.

Nikkel: Hasonló a helyzet, mint a kobalt esetében, az etanolos és a bormátrixos kalibráció belső standard nélkül jobban közelített az elfogadható értékéhez, viszont a szennyezők miatt a megismétlését javaslom ezeknek a méréseknek. **Vizes** kalibrációnál a belső standardek közül a **Rh** korrekciója szinte teljesen megegyezett a roncsolásával, valamint az összetétel-változtatást is kitűnően korrigálta, így tehát egyelőre a Rh-ot javaslom vizes kalibráció mellett.

Réz: **Vizes** kalibrációnál a **Rh** és a **Cs** helyrehozta a 0,5%-os glicerintartalom-növekedést, de a szerves savakat és az 5%-os glükóz oldat hatását nem, ez utóbbinál egyik korrekciós módszer sem hozott jó eredményt, vagyis nem volt jelentős változás mátrixillesztésnél sem.

A referenciaértékhez legközelebbi eredmények **etanolos** kalibrációnál kaptam **Cs** és **Te** használatával, viszont a szerves savak és a tömény glicerin hatását ezen belső standard elemek nem tudták korrigálni.

Cink: referenciamódszerrel mért értéke nem egyezik. Vizes kalibráció mellett a vártnál alacsonyabb értékek jöttek ki, melyen a belső standard ugyan javított, de nem korrigálta teljesen. A bormátrixos kalibráció adta ugyan a legjobb eredményt, de a glicerin jelentős mennyiségű Zn-szennyezése miatt újabb, megerősítő vizsgálatot igényelne tiszta vegyszerekkel. Az etanol nem tartalmazott olyan mértékű cinket, ami ilyen mértékben zavaró lehetne. Ezért **etanolos** kalibrációt javaslok **Te** belső standarddel, mely a legjobban tudta korrigálni az összetétel-változást és egyben a legközelebbi értéket eredményezte

Arzén: mennyiségére a roncsolás alapján $28,3 \pm 1,6$, ami a rosszul sikerült kalibráció eredménye. Direkt mérés során közel 1 nagyságrenddel kevesebbet mértem, Amiatt, hogy nem tudom, milyen értéket fogadhatok el helyesnek, nem értékelem.

Szelén: a várttól eltérően vizes kalibráció során alacsonyabb értéket mértem, mint a referenciamódszerrel meghatározott. Az eddigi tapasztalatok azt mutatták, hogy a szelén mért mennyiségét a széntartalom kedvezően befolyásolja, melyet most nem sikerült igazolni. A bormátrixos kalibráció során mért mennyisége a kimutatási határ közelébe került, ilyen tisztaságú szerves anyagokkal nem tudtam megfelelő eredményt elérni. Az etanolos kalibrációnál kaptam valamivel magasabb értékeket, viszont a várt értéket ezek sem közelítették meg. A belső standardek jelváltozásával történő Se-korrekciónak kedvezőtlenül hatott a szervesanyag-változtatás során és ez azt igazolja, hogy a Se másként viselkedik, mint az összes általam választott belső standard elem.

Stroncium: mivel a referenciamódszerek nagy eltéréssel adtak meg eredményt, így nem tudtam egyértelműen meghatározni azt a belső standardet, mely a legpontosabb eredményt adja. Emiatt csak azt a belső standardet tudom ajánlani, mely az összetétel-változtatás során jól korrigált és a korrigált érték egyezik. Ilyen belső standard a **Te**, mely **vizes** kalibrációnál a két referenciaérték közé, **etanolos** és **bormátrixos** kalibrációnál pedig a roncsolásos eredménnyel megegyező eredményt adott. Mivel a szerves anyagokban nem találtam Sr szennyezést, így elfogadhatónak tartom mindhárom kalibráció melletti eredményt addig, amíg nem tudom megmondani a valós Sr tartalmat több referenciamérés alapján.

Molibdén: mivel az etanol jelentős mennyiségben tartalmazta, így csak a **vizes** kalibrációt tudtam érdemileg értékelni. A referenciaértékek eltérése miatt széles tartományban tekinthetem egyelőre elfogadhatónak. A belső standardek az összetétel-változást nem korrigálták megfelelően. Ugyan a referenciaérték közé estek így is az értékek, de jelentősen romlottak a belső standard nélkülihez viszonyítva, ami azt jelenti, hogy nem képes megfelelően korrigálni a Mo-t. Ez alapján **nem tudok belső standardet ajánlani**, akkor járunk el a legjobban, ha nem is használjuk ezeket.

Kadmium: mennyisége olyan kicsi volt a borban, hogy a bormátrix-illesztett kalibrációs oldatok készítéséhez felhasznált vegyszerek okozta csekély – azok roncsolást követő meghatározásakor sem kimutatható mennyisége – a szennyezés miatt a bormátrix-illesztés nem eredményezett értékelhető eredményt. A vizes kalibráció kevesebbet mért a referenciaértékekénél, az **alkoholos** viszont a referenciaértékek közötti értéket eredményezett. **Bármely belső standard** jó eredményeket eredményezett az összetétel-változtatás korrigálása mellett, viszont olyan kis mennyiségű Cd-ről van szó, hogy nagyobb mennyiség mellett is szükségesek további vizsgálatok.

Bárium: A referenciaérték közelében ugyan jobb értékeket mértem a **Rh**-mal **bármely kalibrációnál**, viszont a **Te** sem adott attól lényegesen eltérő eredményt vizes és etanolos kalibrációnál, és a szervesanyag-tartalomtól függetlenül tette ezt, tehát célszerűnek tartom a Te alkalmazását ezen kalibrálók mellett.

Ólom: ugyan a roncsolással meghatározott mennyisége $35,4 \pm 1,1$ ppb, viszont e közelében nem mértem egyik esetben sem, ezért ezt a roncsoláshoz használt salétromsav szennyezettségének tulajdonítom. A későbbi mérési eredmények sokkal jobban közelítettek a standard addíció értékéhez, így ezt tekintettem célul, vagyis a $16,2 \pm 0,4$ ppb-t. A bormátrixban lévő borkősav magas ólomszennyezettsége megkérdőjelezi a kalibrálás helyességét, így azt nem értékeltem. A legjobb korrekciót **etanolos** kalibráció mellett az **Au** adta, mely amellet, hogy jól korrigálta az értékeket szervesanyag-hozzáadás szempontjából, legjobban megközelítette a $12,03 \pm 0,2$ ppb mért értékkel a standard addíció értékét.

4.10. Házi borokon alkalmazás

Mivel azt tűztem ki célul, hogy ezen ismeretek birtokában házi borok elemtartalmát határozzam meg, ezért végső mérésnek ezt választottam. Annak igazolására, hogy ezen értékek mennyire adnak helyes eredményt nem végeztem roncsolást, hanem *spike*-oltam minden elem esetében. Ez azt jelenti, hogy 3 ismétlésben lemértem a házibort, majd ismert mennyiségben adtam hozzá a mérendő elemeket és ismét lemértem 3 mintát. A *spike*-olt mérést külön-külön értékeltem belső standardenként és kalibrációnként, majd levontam az ugyanolyan módszerrel értékelt *spike*-olatlan mérés eredményét és mindezt osztottam a *spike* mennyiségével. A hasonlóságot %-os értékben adtam meg, ezért szoroztam 100-zal.

Azt vizsgáltam, hogy mennyire igazolódnak be a fentebb említett ajánlásaim az egyes elemekre. A kalibrálások közül csak vizeset és etanolosat végeztem, mivel a bormátrixos olyan nagy mértékű szennyeződést tartalmazott, hogy a legtöbb elem esetében nem volt használható, valamint ahol jó eredményt szolgáltatott, ott a többi kalibráció is hasonlóan jó eredményt adott. A 3 borminta %-os eltérését a melléklet 7. és 8. táblázata tartalmazza vizes és etanolos kalibráció alapján. Az értékeket $\pm 20\%$ -on belül fogadtam el helyesnek, melyeket a láthatóság érdekében zöld

mezővel emeltem ki. A belső standard nélküli értékelést nem végeztem el, mivel azt tapasztaltam, hogy mindenképpen szükséges az érzékenységváltozás és a szerves anyagok hatásának kiküszöbölésére.

A kiértékelést ugyancsak elemenként végeztem, melyet összevetettem a korábbi ajánlással is.

Króm: az látható, hogy a kalibrációtól függetlenül a Te korrigált a legjobban, de a Cs is tökéletesen korrigált etanolos kalibrációnál, vizesnél is csak egy esetben tapasztaltam néhány tizeddel a 20%-os hibahatár alatti eltérést. Előző méréseim során a Rh és a Cs-ot javasoltam vizes és etanolos kalibrációnál. A Rh azonos minta esetében is nagy szórásokat mutatott, tehát nem megbízható, valamint mintánként, sem adott egységes eredményt. Ez azt jelenti, hogy az összetétel mégis nagyban befolyásolja mérhetőségét. Emiatt nem tudom ajánlani a Rh-ot, helyette javaslom a Te-t, elsősorban vizes kalibrációval és Cs-ot elsősorban etanolos kalibrációval.

Mangán: korábban a Te-t és a Rh-ot ajánlottam kalibrációtól függetlenül, viszont itt bebizonyosodott, hogy csak a Te képes megfelelő korrekcióra, csakis vizes kalibrációval, így ezt javaslom.

Vas: korábban a Te vizes, majd bormátrixos, valamint az Au vizes kalibrációval mutatkozott a legjobbnak, de a referenciaérték bizonytalansága miatt ez megkérdőjelezhető volt. Most az látható, hogy az etanolos kalibráció mellett nincs egyezés és a vizes kalibrációnál sincs olyan belső standard, mely bortól teljesen függetlenül tudna korrigálni. Részlegesen jó eredményt ért el a Te és a Cs, de nem javasolható. Elmondhatom, hogy nem sikerült megfelelő belső standardet találnom vas mérésére. Ez magyarázható a spektrális zavarással, ugyanis a $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ nagymértékben megnehezíti az ^{56}Fe meghatározását. Ugyanakkor több ppm koncentrációban van jelen borban, ami más, kisebb érzékenyséű technikákkal is mérhető.

Kobalt: korábban a Te-t ajánlottam vizes és etanolos kalibráció mellett, a referenciaérték hiányában, most viszont az látható, hogy a Te csak etanolos kalibráció mellett mér megfelelően, csakúgy, mint az Au. Közbeszólhat esetleg az etanol szennyezettsége is, mely további vizsgálatot igényel.

Nikkel: korábban az etanolos és bormátrixos kalibráció tisztaságát megkérdőjeleztem, ezért a Rh-ot javasoltam ideiglenesen vizes kalibráció mellett. A tisztaság kérdését továbbra is fenntartom, ezért csak a vizes kalibrációt vettem figyelembe, ahol az látható, hogy a Rh továbbra is nagy eltéréseket okoz. Viszont ugyancsak vizes kalibrációnál a Te szinte tökéletesen viselkedett, valamint a „bor 1” kivételével a Cs is elfogadható volt.

Réz: a Cs-ot és a Te-t javasoltam etanolos kalibráció mellett olyan kikötéssel, hogy sok esetben nem tudta korrigálni az összetétel-változtatást. Az alkalmazásnál kiderült, hogy sem az

etanolos, sem a vizes kalibráció esetén sincs olyan belső standard, mely használható lenne. Esetlegesen ez magyarázható a kén interferencia-vizsgálatánál tapasztalt zavarással.

Cink: Te belső standardet javasoltam etanolos kalibrációval, viszont az itt átlagosan 78,1%-ot eredményez, mely elfogadható, de nem mondható tökéletesnek. Meglepetésre az Au etanolos és vizes kalibráció mellett is tökéletesen korrigált, így ezt javaslom.

Arzén: a szoftver hibájának köszönhetően nem sikerült beállítani rá belső standardet, így további vizsgálatot igényel.

Szelén: a kis mennyisége miatt korábban elvettem az etanolos és bormátrixos kalibrációt és a belső standardek közt nem találtam megfelelőt, mely az eltérő viselkedésének köszönhető. Itt az látható, hogy etanolos kalibrációnál az Au és a Te, vizesnél a Te és a Cs korrigál, viszont a korábbi vizsgálataim, pl. a szerves anyagok hatásának vizsgálata alapján nem tudom elfogadni. Az is okozhatja ezt, hogy a *spike* mennyisége túl nagy volt, kb. 50-szerese a borban lévő mennyiségnek. A szelén mérése további vizsgálatot igényel.

Stroncium: a referenciaérték hiányában a Te-t ajánlottam vizes, etanolos vagy bormátrixos kalibráció mellett az összetétel-változás korrekciója miatt. Itt azt tapasztaltam, hogy a vizes kalibráció mellett a Te majdnem olyan jó eredményt ért el, mint a Cs, melynél ez független a kalibrációtól.

Molibdén: csak a vizes kalibráció értékelhető az etanol Mo-szennyezettsége miatt, melynél nem tudtam ajánlani belső standardet. A *spike*-olás alapján is ezt tudom mondani, nincs olyan belső standard, mely összetételtől függően jó eredményt szolgáltatna.

Kadmium: a kis mennyisége miatt nem tudtam egyértelműen állást foglalni egyik belső standard mellett sem. Azt tapasztaltam, hogy mennyisége kimutatási határ alá került, így mérési módszerének kidolgozása további vizsgálatot igényel. Kis mennyisége miatt esetleg még kisebb *spike*-olás szükséges.

Bárium: a Rh és a Te tűnt legjobb lehetőségnek korábban vizes és etanolos kalibrációnál, melyet csak részben sikerült most igazolnom. A Rh további vizsgálatot igényel, viszont a Te jól működött vizes kalibrációnál, csakúgy, mint a Cs. Etanolos kalibrációnál a Te ugyan valamivel magasabb értéket mér, viszont azt a bor összetételétől függetlenül teszi. A Cs viszont etanol mellett is jól szerepelt.

Ólom: korábban az Au-t javasoltam, mely jól korrigált és elég jól megközelítette a referenciaértéket. Most is ezt tudom mondani, vizes kalibrációval az Au adta a legjobb eredményt. Jól működött még a Te is, valamivel rosszabbul a Cs. Etanolos kalibrációnál az Au a 3. bor esetében rosszul mér, viszont a Te szinte tökéletesen, a Cs, valamivel rosszabbul. Tehát vizes kalibrációnál az Au-t, etanolosnál a Te-t tudom javasolni elsősorban.

Készítettem egy összefoglalást az ajánlott belső standardekről, a *spike*-olás alapján, mely a 17. táblázatban látható. A Rh-ot nem tüntettem fel, mivel újabb vizsgálatot igényelne a belső standardként való használata a korábbi pozitív tapasztalatok alapján.

17. táblázat: Ajánlott belső standardek a mérendő elemekhez kalibrációtól függően („+”=ajánlott, „~”=elfogadható)

		Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Se	Sr	Mo	Ba	Pb
vizes	Te	+	+			+				~		+	+
	Cs	~				~				+		+	~
	Au				+			+					+
etanolos	Te	+			+							+	+
	Cs	+								+		+	~
	Au				+			+					

Az ajánlott belső standardek kiválasztása alapján a 1. bormintára vonatkozó elemtartalom-értékeket a 18. táblázat tartalmazza vizes és etanolos kalibráció mellett. Ahol több belső standardet is ajánlottam vagy elfogadhatónak tartottam, ott mindegyik értéket megadom, melyek közül az ajánlottakat félkövérrel kiemeltem. Ahol nem tudtam ajánlani belső standardet, ott sajnos nem tudok elemtartalmi értéket megadni.

18. táblázat: A háziborok elemtartalma vizes és etanolos kalibrációval az ajánlott belső standardek alapján (ppb)

			Cr	Mn	Co	Ni	Zn	Sr	Ba	Pb
BOR 1	vizes	Te	4,25±0,12	907±18		20,1±0,5		247±5	80,7±1,5	16,6±0,6
		Cs	4,38±0,14			21,0±0,6		262±5	83,9±1,8	17,1±0,5
		Au			0,83±0,02		229±2,37			17,1±0,7
	etanolos	Te	5,84±0,14		1,54±0,02		255±4			19,3±0,7
		Cs	5,39±0,13					265±5	83,9±0,7	17,3±0,7
		Au			1,24±0,02		244±2			

5. KÖVETKEZTETÉSEK ÉS JAVASLATOK

Dolgozatom célja az volt, hogy ICP-MS-sel direkt mintabevitel esetén borok elemtartalmát tudjam meghatározni. A direkt mintabevitel hátrányainak kiküszöbölésére 3 módszert is próbáltam kombinálni:

- belső standard kiválasztása elemenként
- szükséges hígítás meghatározása
- kalibrációs sor összetételének vizsgálata

A belső standardek kiválasztására helyeztem a legnagyobb hangsúlyt, ugyanis 17 potenciális belső standard spektrális zavarásait határoztam meg H_2 -He, ill. NH_3 -He CCT-gázkeverék mellett etanol, mint szerves anyag jelenlétével és anélkül. Elmondható, hogy a Be, Ag, Cs, Ta, Pt, Au és Bi egyáltalán nem okoz spektrális zavarást a vizsgált elemeken semmilyen körülmények közt. A Rh csak NH_3 mellett nem használható Ba meghatározásra, ugyanis zavarja a mérésre ajánlott izotópját, valamint az egyedüli hatása az etanolnak a W esetén volt H_2 -He CCT-vel a ^{61}Ni -izotópon, amelynek Ni-meghatározás szempontjából nincs jelentősége. Emellett a Sc, Ge, Y, Zr, Pd, In és Te esetében megállapítottam, hogy mely elemek meghatározásánál, mely CCT-gázkeverék esetén jelenthet problémát. Többek között a Ge H_2 -He CCT-gáz mellett nem használható As meghatározására. Ha csak a Thermo ICP-MS szoftvere által mérésre ajánlott izotópokat tekintem, akkor Sc belső standard nem használható Ni meghatározáskor, a Rh belső standard Ba meghatározáskor NH_3 -He CCT gázkeverék mellett. Ezek alapján a H_2 -He gázkeveréket választottam, belső standardnek pedig a Sc, Rh, Cs és a Bi-ot. Ezen 4 elem a teljes tömegtartomány lefedése miatt kerültek elsősorban kiválasztásra. Ezek közül a Sc alkalmazását ismeretlen eredetű spektrális zavarás, a Bi alkalmazását pedig a mosásokkal nem megszakított időbeli változás vizsgálata miatt vettem el.

Az arzén és a szelén szerves anyag hatására a többi elemtől és belső standardtól eltérő viselkedést mutatott, ezért új belső standardeket választottam, melyek hasonlóan magas ionizációs energiával rendelkeznek. Ettől vártam e két elem ilyen módon való mérhetőségét, mely sajnos nem következett be.

A hígítást azért tartottam indokoltnak, mert így a szerves mátrix mennyisége olyan mértékűre csökkenthető, ami már nem zavarja a meghatározást. Széles tartományban vizsgáltam a hígítási fokokat és arra a következtetésre jutottam, hogy a 10-szeres hígítás mellett érhető el várhatóan a legtöbb elem esetében a pontos kimutatás legjobb lehetősége. A jövőben viszont kísérletet teszek az 5-szörös hígítás alkalmazására is.

Úgy gondoltam, hogy a mátrixillesztéssel, azaz a kalibrálósor összetételének a mintaösszetételhez való módosításával esetlegesen kiküszöbölhető az, hogy a belső standardnek túl nagy jelváltozást kelljen korrigálnia és a mérés pontosabbá tehető. Ezért nemcsak vizes, de alkohollal, valamint egyéb szerves anyaggal kiegészített kalibrálósort is vizsgáltam. Az egyéb szerves anyagokat úgy választottam meg, hogy azok tükrözzék egy általános összetételű bor főbb komponenseinek mennyiségét. Ezek a szerves anyagok voltak az etanol, glicerín és borkősav, melyeket 1,25%, 0,06% és 0,03%-os koncentrációban adtam hozzá. Mivel ha lehetséges, célokat úgy szerettem volna elérni, hogy nem dolgozok ki külön módszert édes és száraz borokra, ezért nem készítettem cukortartalmú a kalibrálósort, hanem ezen kalibrálósorokkal igyekeztem megfelelő eredményt elérni édes (édesített) borok esetén is.

Sajnos a vegyszerek olyan mértékű szennyezettségével nem számoltam, amire a szerves anyagok roncsolása után derült fény. Emiatt főleg a bormátrixos kalibráció eredményei további vizsgálatot igényelnek, de néhány esetben az etanolos kalibrációé is, leginkább a Mo és Cu szennyezés miatt. Az egyik legfontosabb következtetést abban látom, hogy csak nagytisztaságú vegyszerek használhatók mátrixillesztésnél. Terveim közt szerepelnek a szennyezett szerves anyagokkal folytatott kísérleteim megismétlései, főleg további mátrixillesztési kísérletek elvégzése. A tiszta vegyszereket esetleg közepes tisztaságú vegyszerekből állítanám elő különböző tisztítási műveletek során, a költséghatékonyság szempontját figyelembe véve.

A bor összetételének változtatása során vizsgáltam az egyes elemek mennyiségének mérhetőségét a borban. Ezen kísérletsorozat alapján megpróbáltam a szennyeződések nem tökéletes korrekciója ellenére javaslatokat tenni elemenként a belső standardekre és a kalibrálósorra. Ezen javaslatokat a házi borok *spike*-olása során igyekeztem igazolni, mely számos esetben sikerült is. Valószínűsítem, hogy néhány esetben a nem megfelelő javaslattétel oka a szennyezett szerves anyagok használata volt. Azt is el kell ismerni, hogy 3, ugyan más jellegű, de mégis kisszámú házi bor méréséből nem lehet messzemenő következtetést levonni. A korábbi kísérleteim során vizsgáltam glükózzal dúsított borokat is, mely az édes bor egyik komponense. Ugyanakkor e házi borok egyike sem volt édes, így a kísérlet mintaszámát növelve szükséges édes, továbbá magasabb glicerines és savtartalmú borokat is vizsgálni. Ezzel igazolható mindent kizáróan, hogy a belső standard elem minden körülmények között úgy viselkedik, mint az az elem, melyet mérni akarunk segítségével.

Ebben jó támpontul szolgál a *spike*-olás, melyet a jövőben tehát még nagyobb számú bormintán tervezek végrehajtani. Mindezt úgy tenném, hogy a hozzáadott mennyiségeket jobban igazítsam a bor várható összetételéhez.

Problémát jelentett a referenciaérték meghatározása, ennek pontosabb meghatározását is célul tűzöm ki a jövőben. Ezt akár több technika alkalmazásával, több különböző időpontban tenném,

mellyel a hiba lehetőségét mérséklek. Végző megoldást jelent egy hitelesített referenciaminta beszerzése, mellyel igazolhatom a módszerem hatékonyságát.

Nem minden elem esetében tudtam ugyan használható módszert felmutatni, ám a módszer továbbfejlesztésével, új belső standardekkel úgy gondolom ezt a jövőben meg fogom tudni oldani. Ugyan korábban úgy gondoltam, hogy a Bi elvetése indokolt, de a jövőben Mo meghatározására esetleg mégis megpróbálom az alkalmazását. Az As és a Se mennyiségi meghatározásának kiemelten fontos feladatot tulajdonítok a jövőben, több elem viselkedését is megvizsgálom e célból. Esetleg az is megoldást jelenthet, hogy egymás belső standardjeiként szolgáljanak, csak ekkor értelemszerűen ugyanazon bört kétszer olyan nagy mintaszámban kell lemérni, egyszer As, egyszer Se meghatározási céllal.

A sikertelenségek mellett egyelőre sikeresnek mondható a Cr, Mn, Co, Ni, Zn, Sr, Ba, Pb meghatározása. Sok elem esetében a Te-t találtam legjobbnak, pl Cr-nál, ami azért érdekes, mert a tömegükben és az ionizációs energiájukban is nagy eltérés van. Ugyanakkor a ^{197}Au jó belső standardnek tűnt vizes kalibráció mellett a ^{206}Pb -ra vagy ugyancsak a ^{125}Te és a ^{133}Cs a ^{137}Ba esetében. Azon összefüggések vizsgálata, kiderítése, hogy mi befolyásolja a belső standard és a mérendő elem kapcsolatát a jövőben is fontos szempont kell hogy legyen

ÖSSZEFOGLALÁS

Céлом az volt, hogy a Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sr, Mo, Cd, Ba és az Pb elemekre kidolgozzak egy multielemes módszert ICP-MS-re, mellyel meg tudom határozni mennyiségüket. Ugyan erre már létezik mérési módszer, ám a módszer mintaelőkészítése idő és vegyszerigényes, nagy a szennyeződés esélye és nagymértékben terheli a környezetet. Nekem sikerült ezen elemek jelentős részére egy olyan módszert kidolgozni, amivel a mérés szinte azonnal megkezdhető. Ehhez mindössze a minta hígítása, a belső standardek hozzámérése és kétféle kalibrációsor készítése szükséges.

A belső standardek kiválasztására helyeztem a legnagyobb hangsúlyt, ugyanis 17 potenciális belső standard spektrális zavarásait határoztam meg H_2 -He, ill. NH_3 -He CCT-gázkeverék mellett etanol, mint szerves anyag jelenlétével és anélkül.

Vizsgáltam azt, hogy a mosással nem megszakított mérés során hogyan változik az elemek jel nagysága etanolos és vizes oldalból. Különösen azt vettem figyelembe, hogy a szerves anyag milyen jelmódosító hatással bír. Ez alapján 3 csoportba soroltam az elemeket. A legnagyobb csoportot azok alkották, melyeknél nem okozott jelentős beütésszám-módosulást a szerves anyag. A legtöbb mérendő elem mellett ebben a csoportban szerepelt a Sc- Rh és a Cs. Egyes elemeknél jelcsökkenés volt tapasztalható, ide soroltam a Mo-t, valamint a belső standardek közül a Bi-ot. Ám a Bi jelentős mértékű jelnövekedést mutatott ismétlésszámonként, ezért bizonytalannak ítéltam a viselkedését és elvettem használatát. A jelnövekedést kiváltó hatása volt az etanolnak As, Se, valamint Pb esetén. Ezek közt nem szerepelt egy belső standard sem.

A foszfor és kén spektrális zavarásának vizsgálata során megállapítottam, hogy a készülék beállításai mellett mindkét esetben jelentős mennyiségű Sc mérhető. Pontos okát nem tudtam kideríteni, de mivel ilyen körülmények között belső standardként való használata lehetetlen, ezért elvettem.

Vizsgáltam a borra jellemző szerves anyagok hatását az elemek visszamérhetőségére Rh és Cs belső standarddel, valamint anélkül értékelve. Azt tapasztaltam, hogy az etanol esetében szinte valamennyi elem mérhetőségét megoldotta a belső standard használata akár 5% etanol-koncentrációig. Kivételt jelentett ez alól az As, Se és a Mo. A többi szerves anyag hatását sok esetben nem tudtam értelmezni addig, míg a szerves anyagokat szennyeződését nem határoztam meg roncsolással. Sajnos a teljes mérési sorozat alatt ezeket a vegyszereket használtam, így a korrekció ellenére egyes mérések nem értékelhetők megfelelően. Emiatt nem sikerült teljes mértékben tisztázni az egyes szerves anyagok hatását.

A referenciamódszerekkel meghatározott bor elemtartalmának segítségével megvizsgáltam és kiválasztottam azt a hígítási faktort, mellyel a legtöbb elem esetében várhatóan jó eredményt tudok

elérni. Vizes kalibráció mellett azt találtam, hogy ugyan egyes elemek esetében jó eredménnyel szolgált, de mégis túl nagy hígítási faktor az 50 és 100-szoros. Úgy ítéltam, hogy a 2-szeres hígítás szintén nagy kockázatot jelent nagy szervesanyag-tartalmú boroknál. Az 5 és 10-szeres hígítást jobban megvizsgálva etanolos kalibráció mellett is, arra a következtetésre jutottam, hogy 10-szeres hígítás mellett kaphatom a későbbiekben a legjobb eredményeket.

A hígítás mellett a mátrixillesztéssel is próbálkoztam, megvizsgáltam a vizes, etanolos és a borhoz hasonló összetételű, „bormátrixos” kalibrálósorokat. Ezekkel a kalibrálósorokkal és a Rh, Cs mellett új belső standardekkel, valamint a 10-szeres hígítással próbáltam a referencia bor szervesanyag-változtatását korrigálni. Az eredményeket kétféle szempont szerint értékeltem, mivel a belső standard és a kalibrálósor korrekcióját ugyanolyan fontos szempontnak tekintettem, mint azt hogy a referenciaértéket mérje a változatlan összetételű bor esetén.

Ezen kísérletsorozat alapján megpróbáltam a szennyeződések nem tökéletes korrekciója ellenére javaslatokat tenni elemenként belső standardekre és kalibrálósorra. Ezen javaslatokat a házi borok spike-olása során igyekeztem igazolni, mely számos esetben sikerült is. Egyes esetekben olyan belső standardek adtak jó eredményt, melyek hatékonyságának igazolása nagyszámú mintán a jövőbeli feladatomat képezik.

A tapasztalt problémák mellett egyelőre előrelépésnek mondható az, hogy a Cr, Mn, Co, Ni, Zn, Sr, Ba, Pb koncentrációjának meghatározására sikerült egy gyors, egyszerű, költséghatékonyabb, kevésbé környezetterhelő módszert kidolgoznom.

SZAKIRODALOMJEGYZÉK

Könyvek, folyóiratok:

1. ALMEIDA, C. M.-VASCONCELOS, M. T. S. D.: 2002. Advantages and limitations of the semi-quantitative operation mode of an inductively coupled plasma-mass spectrometer for multi-element analysis of wines. *Analytica Chimica Acta*. 463. 165-175. p.
2. ANDRÁSI D.: 2010. Diplomamunka. Debrecen. 66. p.
3. BERTALAN É.: 2006. Az induktív csatolású plazma tömegspektrometria. In: *Az elemanalitika korszerű módszerei*. Szerk. ZÁRAY Gy. Akadémiai Kiadó, Budapest. 225-283. p.
4. CSAPÓ J.-CSAPÓNÉ K.Zs.: 2003. *Élelmiszer-kémia*. Mezőgazda Kiadó, Budapest. 468. p.
5. DIKANOVIĆ-LUČAN, Ž.-PALIĆ, A.-HANSER, D.: 1993. Determination of Ash Content in Wines by the Conductometric Method. *Prehrambeno-technol. rev.* 31. 15-18. p.
6. FIKET, Ž.-MIKAC, N.-KNIEWALD, G.: 2011. Arsenic and other trace elements in wines of eastern Croatia. *Food Chemistry*. 126. 941–947. p.
7. GALGANO, F.-FAVATI, F.-CARUSO, M.-SCARPA, T.-PALMA, A.: 2008. Analysis of trace elements in southern Italian wines and their classification according to provenance. *Food Science and Technology*. 41. 1808-1815
8. GRINDLAY, G.-MORA, J.-MAESTRA, S.-GRAS, L.: 2008. Application of a microwave-based desolvation system for multi-elemental analysis of wine by inductively coupled plasma based techniques. *Analytica Chimica Acta*. 629. 24-37. p.
9. HALÁSZ Z.: 1981. *Könyv a magyar borról*. Bp. Corvina Kiadó, 209 p.
10. INTERNATIONAL ORGANISATION OG VINE AND WINE: 2012. *Compendium of International Methods of Wine and Must analysis. Volume 2*
(<http://www.oiv.int/oiv/info/enmethodesinternationalesvin>)
11. KÁLLAY M.: 2010. *Borászati kémia – Borászat 2*. Bp. Mezőgazda kiadó, 206. p.
12. KOVÁCS B.: 1998. PhD értekezés. Debrecen. 150. p.
13. KSH: 2010. A szeszital-fogyasztás alakulása. *Statisztikai tükrö*. IV. évf. 71. szám. 2. p.
14. MAGYAR BORKÖNYV: 2004. *Borok vizsgálata*.
(<http://www.fvm.hu/doc/upload/200409/borvizsgalat.pdf>)
15. MER CZ Á.: 1999. *A must és a bor egyszerű kezelése*. Mezőgazda Kiadó, Budapest. 143. p.
16. MONTASER, A.: 1998. *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*. Wiley-VCH, New York, USA. 964. p.
17. NELMS, S. M.: 2005. *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Handbook*. Blackwell Publishing, Oxford, UK. 485. p.

18. POHL, P.: 2007. What do metals tell us about wine?. Trends in Analytical Chemistry. Vol. 26., No. 9. 941-949. p.
19. SCHIAVO, D.-NEIRA, J. Y.-NÓBREGA, J. A.: 2008. Direct determination of Cd, Cu and Pb in wines and grape juices by thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry. Talanta. 76. 1113-1118. p.
20. STEFANOVICSNÉ BÁNYAI É.-DERNOVICS M.: 2008. Ásványi anyagok. In: Élelmiszer-kémia. Szerk. HAJÓS Gy. Akadémiai Kiadó, Budapest. 234-243. p.
21. SZÉLES É.-TÓTH Á.-NAGY A.-PROKISCH J.-KOVÁCS B.-GYŐRI Z.: 2007. A szelén jelentősége az élővilágban és a kutatásban. Agrártudományi közlemények. 26. 278-286. p.
22. SZILÁGYI J. E.: 2008. PhD értekezés. Miskolc. 424. p.
23. TAYLOR, H. E.: 2001. Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry, Practices and Techniques. Academic Press. Orlando, USA. 294. p.
24. THOMAS, R.: 2008. Practical Guide to ICP-MS, A Tutorial for Beginners, Second Edition. Taylor & Francis Group, New York, USA. 347. p.
25. TÖRÖK S.: 2009. Borászok zsebkönyve. Mezőgazda Kiadó, Budapest. 276. p.
26. VANHAECKE, F., VANHOE, H., DAMS, R.: 1992. The use of internal standard sin ICP-MS. Talanta. Volume 39., Issue 7. 737-742. p.
27. ZÁRAY Gy.: 2006. Az induktív csatolású plazma atomemissziós spektrometria. In: Az elemanalitika korszerű módszerei. Szerk. ZÁRAY Gy. Akadémiai Kiadó, Budapest. 189-224. p.

Internet:

- I.1.: http://www.tankonyvtar.hu/hu/tartalom/tamop425/0021_Talajvedelem/ch05.html, 2012.09.08. 19h 50p
- I.2.: <http://www.lenntech.com/periodic/elements/ba.htm>, 2012.10.16. 19.34.
- I.3.: <http://www.lenntech.com/periodic/elements/sr.htm>, 2012.09.15. 17h 19p
- I.4.: <http://www.lenntech.com/periodic/elements/pb.htm>, 2012.09.15. 17h 32p
- I.5.: <http://www.lenntech.com/periodic/elements/cd.htm>, 2012.09.15. 17h 51p

Rendeletek, jogszabályok:

- R.1.: http://net.jogtar.hu/jr/gen/hjegy_doc.cgi?docid=99900017.EUM

MELLÉKLETEK

1. táblázat: Hígítás kiértékelése vizes kalibrációval, belső standard nélkül (ppb)

		⁵² Cr	⁵⁵ Mn	⁵⁶ Fe	⁵⁹ Co	⁶⁰ Ni	⁶⁵ Cu	⁶⁶ Zn	⁷⁵ As	⁸⁰ Se	⁸⁸ Sr	⁹⁵ Mo	¹¹¹ Cd	¹³⁷ Ba	²⁰⁶ Pb
100x	átlag	7,15	626	3292	-0,20	1,53	17,3	166	20,7	17,0	481	89,7	-2,65	429	15,9
	szórás	0,37	16	81	0,05	3,13	1,3	31	5,2	3,2	13	37,7	0,28	8	1,4
	RSD%	5,15	3	2	-26,27	204,29	7,5	19	25,2	18,9	3	42,0	-10,56	2	9,0
50x	átlag	7,60	599	3211	0,64	3,16	17,1	137	7,94	8,88	468	19,1	-1,36	415	15,1
	szórás	0,20	17	112	0,04	0,49	0,2	24	0,67	1,73	16	4,0	0,11	8	0,3
	RSD%	2,60	3	3	5,80	15,43	1,4	18	8,45	19,48	3	20,8	-7,92	2	2,0
10x	átlag	6,40	443	2372	1,08	3,88	13,4	73,2	4,73	2,75	394	8,74	-0,27	342	11,8
	szórás	0,18	12	62	0,05	0,14	0,42	2,6	0,16	0,63	12	1,39	0,02	7	0,2
	RSD%	2,75	3	3	5,01	3,55	3,11	3,5	3,29	22,98	3	15,90	-8,55	2	1,9
5x	átlag	4,69	323	1581	0,86	3,04	9,41	51,6	4,55	0,92	314	5,79	-0,11	266	8,78
	szórás	0,26	18	38	0,07	0,31	0,29	4,8	0,61	0,17	17	1,03	0,01	10	0,46
	RSD%	5,50	6	2	8,33	10,26	3,12	9,2	13,42	18,87	5	17,89	-6,13	4	5,19
2x	átlag	2,00	139	644	0,35	0,94	3,75	16,1	2,82	-0,02	148	0,70	-0,06	129	3,68
	szórás	0,09	6	28	0,02	0,12	0,13	0,5	0,16	0,04	5	0,16	0,00	4	0,10
	RSD%	4,49	4	4	5,23	13,11	3,57	3,0	5,68	-260,80	4	23,35	-4,87	3	2,63

2. táblázat: Hígítás kiértékelése vizes kalibrációval, Rh belső standarddel (ppb)

		⁵² Cr	⁵⁵ Mn	⁵⁶ Fe	⁵⁹ Co	⁶⁰ Ni	⁶⁵ Cu	⁶⁶ Zn	⁷⁵ As	⁸⁰ Se	⁸⁸ Sr	⁹⁵ Mo	¹¹¹ Cd	¹³⁷ Ba	²⁰⁶ Pb
100x	átlag	8,13	649	3415	-0,05	4,29	18,3	179	21,8	18,8	499	96,3	-2,57	445	16,7
	szórás	0,33	16	82	0,04	3,42	1,4	33	5,5	3,3	14	39,2	0,28	9	1,5
	RSD%	4,03	3	2	-90,78	79,73	7,6	18	25,1	17,6	3	40,7	-11,00	2	9,2
50x	átlag	8,84	640	3434	0,84	6,06	18,7	153	8,79	10,6	500	23,9	-1,28	444	16,4
	szórás	0,03	12	86	0,01	0,02	0,1	23	0,86	2,1	12	5,1	0,13	4	0,1
	RSD%	0,35	2	2	1,26	0,32	0,6	15	9,75	19,9	2	21,1	-10,27	1	0,7
10x	átlag	11,10	686	3687	1,93	10,5	21,3	124	7,81	6,14	610	18,5	-0,14	528	18,5
	szórás	0,08	4	33	0,05	0,44	0,2	2	0,24	1,18	5	1,4	0,04	2	0,3
	RSD%	0,73	1	1	2,64	4,20	1,1	1	3,09	19,20	1	7,6	-30,77	0	1,4
5x	átlag	10,62	654	3242	1,97	10,37	19,7	114	9,62	3,63	638	15,8	0,04	535	17,9
	szórás	0,22	6	235	0,01	0,35	0,7	2	0,64	0,60	5	0,8	0,01	12	0,2
	RSD%	2,07	1	7	0,65	3,40	3,6	2	6,69	16,64	1	4,8	15,98	2	1,1
2x	átlag	10,69	635	3048	1,93	10,13	17,9	87,1	13,4	2,36	693	9,31	0,10	572	16,8
	szórás	0,17	7	30	0,02	0,11	0,3	2,5	0,0	0,04	11	0,08	0,00	14	0,4
	RSD%	1,54	1	1	1,00	1,06	1,8	2,8	0,4	1,67	2	0,82	3,57	2	2,5

3. táblázat: Hígítás kiértékelése vizes kalibrációval, Cs belső standarddel (ppb)

		⁵² Cr	⁵⁵ Mn	⁵⁶ Fe	⁵⁹ Co	⁶⁰ Ni	⁶⁵ Cu	⁶⁶ Zn	⁷⁵ As	⁸⁰ Se	⁸⁸ Sr	⁹⁵ Mo	¹¹¹ Cd	¹³⁷ Ba	²⁰⁶ Pb
100x	átlag	7,39	633	3330	-0,16	2,14	17,6	170	21,0	17,5	487	91,6	-2,64	434	16,1
	szórás	0,31	14	70	0,05	3,21	1,3	33	5,3	3,1	12	37,9	0,28	8	1,5
	RSD%	4,17	2	2	-29,96	150,34	7,5	19	25,1	17,5	2	41,4	-10,55	2	9,1
50x	átlag	8,24	621	3332	0,74	4,64	17,9	145	8,40	9,80	486	21,6	-1,32	431	15,8
	szórás	0,10	15	100	0,02	0,26	0,1	24	0,76	1,92	14	4,5	0,12	6	0,2
	RSD%	1,17	2	3	2,90	5,67	0,7	16	9,07	19,62	3	20,7	-9,07	1	1,4
10x	átlag	8,68	562	3010	1,49	7,08	17,2	97,6	6,23	4,40	499	13,6	-0,21	432	15,0
	szórás	0,05	5	31	0,05	0,31	0,2	1,4	0,19	0,94	6	1,3	0,03	1	0,2
	RSD%	0,57	1	1	3,02	4,43	1,4	1,5	2,97	21,34	1	9,5	-16,25	0	1,1
5x	átlag	9,20	575	2839	1,70	8,61	17,2	98,9	8,41	2,98	560	13,5	0,00	470	15,7
	szórás	0,13	10	167	0,04	0,24	0,4	3,8	0,71	0,47	6	1,0	0,00	5	0,2
	RSD%	1,44	2	6	2,53	2,77	2,4	3,9	8,42	15,88	1	7,1	312,25	1	1,0
2x	átlag	9,18	549	2618	1,66	8,55	15,4	74,8	11,6	1,95	596	7,97	0,07	497	14,6
	szórás	0,05	2	21	0,01	0,14	0,1	1,1	0,2	0,07	1	0,18	0,01	5	0,2
	RSD%	0,53	0	1	0,59	1,68	0,4	1,5	1,6	3,63	0	2,26	7,45	1	1,1

4. táblázat: 5-szörös hígítás eredményei etanolos kalibráció alapján (ppb)

			⁵² Cr	⁵⁵ Mn	⁵⁶ Fe	⁵⁹ Co	⁶⁰ Ni	⁶⁵ Cu	⁶⁶ Zn	⁷⁵ As	⁸⁰ Se	⁸⁸ Sr	⁹⁵ Mo	¹¹¹ Cd	¹³⁷ Ba	²⁰⁶ Pb
belső standard	nincs	átlag	7,26	426	3825	1,29	6,76	18,5	71,9	57,1	2,24	441	69,9	0,12	79,9	9,70
		szórás	0,15	7	60	0,01	0,18	0,4	2,2	36,4	0,54	10	40,7	0,03	1,3	0,04
		RSD%	2,07	2	2	0,58	2,61	2,1	3,0	63,8	23,96	2	58,3	28,68	1,6	0,43
	Rh	átlag	9,24	480	4645	1,62	8,15	41,4	81,1	69,6	3,27	510	97,9	0,19	98,5	10,5
		szórás	0,10	3	18	0,02	0,06	0,3	3,7	44,4	0,78	3	51,3	0,05	0,2	0,2
		RSD%	1,06	1	0	1,31	0,69	0,7	4,6	63,8	23,75	1	52,4	25,30	0,2	1,8
	Cs	átlag	8,00	476	3916	1,47	6,62	16,6	85,4	58,2	2,65	536	179	0,16	86,5	10,9
		szórás	0,12	12	92	0,03	0,22	0,5	4,1	33,5	0,60	15	95,6	0,04	1,9	0,2
		RSD%	1,45	2	2	2,09	3,28	3,0	4,8	57,6	22,75	3	53,3	25,69	2,1	1,5

5. táblázat: 10-szeres hígítás eredményei etanolos kalibráció alapján (ppb)

			⁵² Cr	⁵⁵ Mn	⁵⁶ Fe	⁵⁹ Co	⁶⁰ Ni	⁶⁵ Cu	⁶⁶ Zn	⁷⁵ As	⁸⁰ Se	⁸⁸ Sr	⁹⁵ Mo	¹¹¹ Cd	¹³⁷ Ba	²⁰⁶ Pb
belső standard	nincs	átlag	8,03	491	3295	1,43	4,42	15,1	100	103	3,72	479	37,4	0,31	90,8	12,6
		szórás	0,10	16	65	0,02	0,32	0,6	2	75	1,08	16	16,5	0,14	1,8	0,1
		RSD%	1,31	3	2	1,52	7,29	3,7	2	72	29,00	3	44,2	44,28	2,0	0,8
	Rh	átlag	9,30	590	3513	1,87	9,57	21,3	124	117	5,25	577	45,1	0,41	105	14,6
		szórás	0,15	10	36	0,05	0,09	0,4	4	87	1,46	11	20,3	0,17	0,9	0,2
		RSD%	1,61	2	1	2,68	0,97	2,0	3	74	27,77	2	45,0	41,97	0,9	1,1
	Cs	átlag	8,65	513	3232	1,62	8,77	20,7	110	109	4,35	507	40,7	0,35	94,7	13,8
		szórás	0,19	4	23	0,05	0,16	0,2	4	82	1,35	5	18,9	0,16	0,6	0,3
		RSD%	2,15	1	1	3,15	1,77	1,1	4	75	31,07	1	46,4	45,47	0,6	2,0

6. táblázat: Az ⁵²Cr t-, ill. f-próba értékei mátrixváltoztatásnál, belső standardtól és kalibrációtól függően

		nincs belső standard			Rh belső standard			Te belső standard			Cs belső standard			Au belső standard		
		vizes	EtOH	BM	vizes	EtOH	BM	vizes	EtOH	BM	vizes	EtOH	BM	vizes	EtOH	BM
+glicerín 0,5%	t-próba	0,006	0,006	0,006	0,156	0,154	0,150	0,984	0,948	0,445	0,139	0,140	0,033	0,020	0,020	0,020
	f-próba	0,575	0,561	0,575	0,370	0,370	0,378	0,241	0,236	0,217	0,019	0,019	0,417	0,398	0,408	0,408
+glicerín 1%	t-próba	0,004	0,004	0,005	0,070	0,069	0,064	0,202	0,185	0,262	0,037	0,038	0,262	0,235	0,245	0,249
	f-próba	0,983	0,997	0,983	0,099	0,114	0,106	0,294	0,313	0,964	0,363	0,376	0,481	0,473	0,477	0,453
+borkősav 0,5%	t-próba	0,061	0,050	0,031	0,018	0,018	0,017	0,002	0,017	0,002	0,001	0,001	0,004	0,005	0,004	0,004
	f-próba	0,198	0,214	0,198	0,032	0,026	0,028	0,027	0,026	0,456	0,165	0,164	0,076	0,074	0,081	0,075
+almasav 0,5%	t-próba	0,818	0,764	0,689	0,079	0,031	0,077	0,037	0,086	0,046	0,064	0,062	0,132	0,079	0,075	0,074
	f-próba	0,512	0,546	0,548	0,040	0,044	0,044	0,004	0,003	0,046	0,001	0,003	0,169	0,179	0,167	0,167
+tejsav 0,5%	t-próba	0,723	0,757	0,858	0,101	0,099	0,095	0,099	0,092	0,068	0,059	0,060	0,214	0,240	0,228	0,226
	f-próba	0,225	0,237	0,225	0,350	0,344	0,341	0,370	0,361	0,654	0,338	0,353	0,394	0,369	0,383	0,384
+glükóz 1%	t-próba	0,627	0,608	0,655	0,794	0,803	0,792	0,734	0,723	0,243	0,355	0,362	0,226	0,237	0,238	0,228
	f-próba	0,423	0,464	0,454	0,032	0,031	0,029	0,063	0,065	0,001	0,100	0,107	0,569	0,555	0,593	0,562
+glükóz 2,5%	t-próba	0,965	0,990	0,948	0,430	0,428	0,413	0,590	0,566	0,593	0,352	0,345	0,020	0,022	0,021	0,021
	f-próba	0,312	0,329	0,320	0,328	0,340	0,324	0,351	0,341	0,464	0,429	0,431	0,367	0,322	0,365	0,348
+glükóz 5%	t-próba	0,496	0,584	0,902	0,459	0,448	0,377	0,843	0,746	0,736	0,302	0,290	0,005	0,006	0,006	0,006
	f-próba	0,164	0,176	0,181	0,009	0,010	0,013	0,180	0,183	0,092	0,177	0,181	0,853	0,858	0,858	0,863

7. táblázat: A spike-olás visszamérésének %-os eredményei belső standardenként vizes kalibráció esetén

			⁵² Cr	⁵⁵ Mn	⁵⁶ Fe	⁵⁹ Co	⁶⁰ Ni	⁶⁵ Cu	⁶⁶ Zn	⁸⁰ Se	⁸⁸ Sr	⁹⁵ Mo	¹¹¹ Cd	¹³⁷ Ba	²⁰⁶ Pb
vizes kalibráció	Rh	"bor 1"	145	262	134	116	182	244	167	164	264	183	104	191	136
		"bor 2"	475	829	464	310	465	1465	853	406	873	533	243	534	395
		"bor 3"	92,1	87,8	129	79,5	97,0	507	69,6	113	102	81,7	77,2	110	87,6
		átlag	237	393	242	168	248	739	363	228	413	266	141	278	206
	Te	"bor 1"	88,9	107	80,3	75,5	93,3	157	61,3	108	115	117	71,3	109	86,1
		"bor 2"	94,2	98,0	103	77,8	90,8	272	68,7	113	110	144	73,5	110	89,1
		"bor 3"	94,7	118	160	78,9	106	537	71,7	108	124	85,1	75,8	118	88,4
		átlag	92,6	108	114	77,4	96,8	322	67,2	110	116	115	73,5	113	87,8
	Cs	"bor 1"	79,9	69,8	56,9	71,2	74,0	144	30,6	103	81,1	105	68,5	93,3	78,2
		"bor 2"	85,7	77,3	85,1	74,2	82,5	241	40,3	109	89,2	137	71,5	101	82,6
		"bor 3"	82,8	71,5	116	72,1	84,2	456	60,5	99,5	86,6	75,6	70,1	98,9	80,1
		átlag	82,8	72,9	86,1	72,5	80,2	280	43,8	104	85,6	106	70,0	97,6	80,3
	Au	"bor 1"	107	152	106	86,1	117	181	88,6	123	155	138	82,6	134	102
		"bor 2"	117	131	127	92,0	110	330	93,6	134	141	171	88,9	136	109
		"bor 3"	127	168	201	102	141	697	92,9	141	170	110	100	158	116
		átlag	117	150	145	93,2	123	403	91,7	133	156	140	90,6	143	109

8. táblázat: A spike-olás visszamérésének %-os eredményei belső standardenként etanolos kalibráció esetén

			⁵² Cr	⁵⁵ Mn	⁵⁶ Fe	⁵⁹ Co	⁶⁰ Ni	⁶⁵ Cu	⁶⁶ Zn	⁸⁰ Se	⁸⁸ Sr	⁹⁵ Mo	¹¹¹ Cd	¹³⁷ Ba	²⁰⁶ Pb
etanolos kalibráció	Rh	"bor 1"	156	284	273	119	185	256	165	109	263	213	117	200	144
		"bor 2"	510	900	937	320	472	1535	840	270	868	621	273	559	419
		"bor 3"	98,7	95,5	269	81,9	98,5	531	70,2	75,4	102	95,2	86,6	115	92,8
		átlag	255	426	493	174	252	774	358	152	411	310	159	291	218
	Te	"bor 1"	108	135	136	88,9	109	188	70,3	85,6	132	153	90,6	125	102
		"bor 2"	115	123	172	91,5	106	325	78,9	89,4	125	188	93,4	126	106
		"bor 3"	115	148	276	92,9	124	642	85,1	85,7	142	111	96,2	135	105
		átlag	113	135	194	91,1	113	385	78,1	86,9	133	151	93,4	128	104
	Cs	"bor 1"	91,7	92,3	576	71,6	77,3	144	30,8	67,9	87,5	93,3	-17,9	85,0	82,3
		"bor 2"	90,1	81,0	194	73,0	83,0	244	39,4	72,8	90,3	150	79,3	96,8	84,9
		"bor 3"	87,0	74,7	319	71,0	84,7	460	60,9	66,4	87,7	83,2	77,8	95,0	82,3
		átlag	89,6	82,6	363	71,9	81,7	283	43,7	69,1	88,5	109	46,4	92,3	83,2
	Au	"bor 1"	119	170	240	94,3	124	198	92,8	88,4	164	165	97,2	147	112
		"bor 2"	131	146	276	101	117	361	98,3	96,2	150	205	105	149	119
		"bor 3"	155	269	1756	111	162	832	111	100	213	106	29,1	188	131
		átlag	135	195	757	102	135	464	101	94,7	176	159	77,0	161	121