



**Országos Tudományos Diákköri
Konferencia
2013.**



Különböző foszforformák vizsgálata talajban és üledékben

Készítette: Merényi Anna, Környezetmérnöki MSc., I. évf.

Témavezető: Dr. Szakácsné Dr. Földényi Rita, egyetemi docens

Készült: Pannon Egyetem, Mérnöki Kar, Föld- és Környezettudományi

Intézeti Tanszék, 2012. november

Kivonat

A foszfor az alapvető anyagcsere-folyamatokban, az ATP-ADP átalakulásban, fotoszintézisben és szinte valamennyi biokémiai folyamatban nélkülözhetetlen tápelem, de részt vesz örökletes tulajdonságot hordozó vegyületek (DNS, RNS) felépítésében is. Emellett a növények növekedéséhez nélkülözhetetlen tápanyag, ezért műtrágyák összetevőjeként gyakran alkalmazzák. Azonban a műtrágya használatának következményeként a foszfor bemosódással bekerülhet az élővizekbe. Főként az állóvizekben okoz komoly problémát, mert a foszfor koncentráció növekedése elősegíti a különböző algák (elsődlegesen a planktonok) elszaporodását, ami eutrofizációhoz vezet.

A kutatás célja a Balaton üledékében lévő különböző foszforformák meghatározása. Ahhoz, hogy az egyes foszforformákat meg tudjam határozni, először ismerni kell az adott mintában lévő összes foszfort, ami a következő fontosabb formákból adódik össze: szervetlen monofoszfát, polifoszfát, szerves foszfor. Az eddig alkalmazott összes foszfor (TP) mérési eljárások foszfor-feltárás tekintetében nagy bizonytalansággal dolgoznak, ezért szükséges új, olcsó módszer fejlesztése. A kutatás első lépéseként a TP meghatározással foglalkoztam részletesebben, így a dolgozat elsősorban ezzel foglalkozik.

Ebben a vizsgálatban mikrohullámú roncsolással tártam fel az adott mintákat lúgos nátrium-peroxo-diszulfát-oldat segítségével, melynek hatására az összes foszfor mennyiség orto-foszfáttá alakult. Ammónium-molibdenátot tartalmazó reagens keveréket adtam hozzá a feltárt mintához, hogy a molibdenát az orto-foszfáttal kék színű, stabil komplexet képezzen, amelynek koncentrációja UV-VIS spektrofotometriás módszerrel mérhető. A fejlesztéshez ismert foszfor-tartalmú, a természetben is előforduló hidroxil-apatit mintát használtam referenciaként. Ez a vegyület nehezen feltárható, kristályban kötött foszfort (foszfátot) tartalmaz, ezzel a mintával próbáltam a feltárás hatékonyságát maximalizálni. A hidroxil-apatit mintákat átlagosan 95-105%-os visszanyeréssel tudtam feltárni. A későbbiekben a mérések során általam készített modellrendszerekkel, majd különböző helyekről származó üledékekkel dolgoztam. A modellek eltérő összetételű apatit-kvarc, apatit-humuszanyag keverékek voltak, míg az üledékminták a Balatonból és a Lónyay főcsatornából származtak. Megállapítható, hogy a szervesanyag-tartalom miatt a jobb visszanyerés érdekében az oxidálószer mennyiségét növelni kell.

A fent részletezett TP meghatározást követően a különböző foszforformákat szekvens kioldással vizsgálom.

Kulcsszavak: apatit, humuszanyag, kvarc, mikrohullámú feltárás, molibdenát

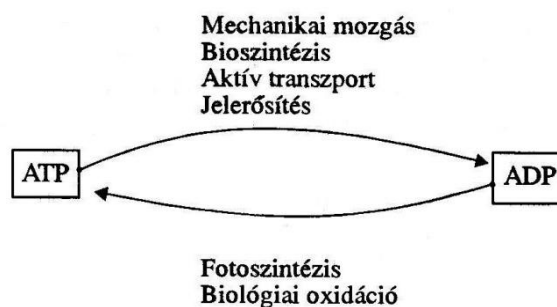
Tartalomjegyzék

1	Bevezetés.....	1
2	Irodalmi áttekintés.....	3
2.1	A foszfor	3
2.1.1	A foszfor oxidjai, oxosavai	5
2.1.2	A foszfor körforgása.....	6
2.1.3	Foszforformák	8
2.1.4	Eutrofizáció	9
2.2	Talajok, üledékek és egyes alkotóik	10
2.2.1	A talaj	10
2.2.2	Az üledék.....	10
2.2.3	A talaj és az üledék összehasonlítása	11
2.2.4	Az apatit	11
2.2.5	A kvarc	12
2.2.6	A humuszanyag	13
2.3	Analitikai módszerek a TP meghatározásához	14
2.4	A feltáráshoz és az analízishez használt műszerek elvi működése.....	15
2.4.1	Mikrohullámú feltárás	16
2.4.2	UV-VIS spektrofotometria	16
3	Célkitűzés	18
4	Kísérletek bemutatása	19
4.1	Felhasznált anyagok	19
4.2	Méréshez használt berendezések	20

4.2.1	MARSXpress mikrohullámú berendezés	20
4.3	Mérés leírása.....	23
4.3.1	A minták feltárása	24
4.3.2	UV-VIS spektrofotometria	25
5	Eredmények és értékelés	27
5.1	Az UV-VIS spektrofotometriás mérésekhez használt koncentráció tartományok meghatározása	27
5.2	Foszfor-molibdenát komplex stabilitásának vizsgálata	31
5.3	Reaktív foszfor meghatározása.....	32
5.4	Mikrohullámú feltárás hatékonyságának maximalizálása	33
5.5	Hidroxil-apatit minta feltárása kvarc jelenlétében.....	39
5.6	Hidroxil-apatit minta feltárása humuszanyag hozzáadásával.....	42
6	Összefoglaló	46
	Köszönetnyilvánítás	47
	Irodalomjegyzék.....	48
	Ábrajegyzék	51
	Mellékletek.....	52

1 Bevezetés

A foszfor az élő szervezetek működéséhez szükséges tápelemek közül az egyik legfontosabb. Meghatározó a gerincesek csontjainak és fogainak felépítésében, mert ez az elem felelős a csontok/fogak keménységéért. A növények és állatok életműködéséhez létfontosságú tápanyag. A foszfor számos, sejtfelépítő molekula alkotóeleme, így például az adenozin-trifoszfát, vagy közismert nevén az ATP felépítésében is szerepet játszik. Az ATP molekula az élő sejtek/szervezetek legfontosabb energiaforrása, a táplálékból származó energia legfőbb raktározója. Az adenozin-trifoszfát bomlásakor az utolsó foszfátcsoportja leválik és adenozin-difoszfát, vagy más néven ADP keletkezik. Ez egy igen nagy energia felszabadulással járó folyamat, mely a sejtek különböző kémiai folyamataihoz elengedhetetlen. Mivel az ADP keletkezése energiatermelő folyamat, visszaalakítása ATP-vé energiaigényes folyamat. Ezt az energiát a sejtek oxidáció révén, szénhidrátok és egyéb tápanyagok lebontásával képes megtermelni. Ez az ún. $ATP \leftrightarrow ADP$ átalakulás az élő szervezetekben folyamatosan és nagy sebességgel folyik (**1. ábra**) [1].



1. ábra: $ATP \leftrightarrow ADP$ átalakulás által támogatott folyamatok [1]

Csak úgy, mint a szárazföldi szervezetek, a vízi élővilág számára is fontos szerepe van a megfelelő foszforegyensúly megtartásának. Foszfor felhalmozódás a vízi természetben olyan folyamatokat indíthat be, melyek a vizek elszennyeződéséhez, eutrofizációjához vezet. Az eutrofizáció hazánkban is komoly probléma, például a Balaton esetében.

A foszfor különböző szennyező forrásból származhat. Így például a különböző mosószerek adalékanyagaként használnak foszfátokat, de jelentős szerepe van az élelmiszeriparban is. Az élelmiszerekben savanyúság szabályozására használják, a kóla egyik alkotóeleme, E339 jelű adaléknak nevezik, melyben a nátrium-foszfát különböző típusai találhatók meg (mononátrium-foszfát, dinátrium-foszfát és trinátrium-foszfát). A foszfát-tartalmú ásványok a mezőgazdaságban foszfor-tartalmú műtrágyák előállításának alapanyagai. A műtrágyagyártás

során szuperfoszfátot állítanak elő, mely talajjavítás szempontjából széles körben alkalmazott. Ezek a foszfor/foszfát-tartalmú vegyületek a szennyvízzel – vagy műtrágyázás esetén bemosódással – kerülhetnek a vizekbe.

Látható, hogy szükséges ismernünk a foszfor környezeti hatásait. Ahhoz, hogy ezt vizsgálni tudjuk, tisztában kell lennünk a különböző foszfor-tartalmú szennyeződések esetén, hogy a környezetbe kikerülve milyen reakciókban vesznek részt. Ezen reakciók milyen foszforvegyület keletkezését segítik elő, illetve ezek a termékek milyen formában dúsulnak fel. Fontos ismernünk, hogy az így keletkezett foszforformák oldatban maradnak-e, vagy kicsapódnak, illetve kolloid részecskékhez kötődnek (adszorbeálódnak), vagy szerves anyaghoz kapcsolódnak. Emellett természetesen az sem mindegy, hogy ezen specieszek jelenléte hogyan befolyásolja az élő szervezetek működését, mennyire hozzáférhetőek az élő szervezetek számára. Ahhoz, hogy nem csak minőségi, de mennyiségi információnk legyen a különböző specieszek eloszlásáról, első lépésként ismernünk kell az összes foszfor mennyiségét.

Az összes foszfor (TP) meghatározására sok módszer ismeretes. Azonban ezek sokszor bonyolult lépések egymás utánijával dolgoznak, melynek következményeként nagy bizonytalanság mutatkozik a mérésekben. Az egyes foszforformák egymásba alakítása, emellett az egyéb jelenlévő anyagok (például nagy mennyiségű szerves anyag) oxidálása nehéz, ezért jelentős hatékonyságcsökkenést okoz a feltárás során. Ezért szükséges egy olcsó, nagy hatékonyságú módszer kifejlesztése, mely megkönnyíti a TP meghatározáshoz szükséges feltárást és az utána következő analitikai méréseket.

2 Irodalmi áttekintés

Ebben a fejezetben a vizsgálataim tárgyát képező foszforral és hatásaival, valamint a talajokkal, üledékekkel és főbb alkotóikkal foglalkozom. Továbbá a fejezetben bemutatok néhány analitikai módszert a TP meghatározására, emellett a mérésekhez használt berendezések elvi működésére térek ki.

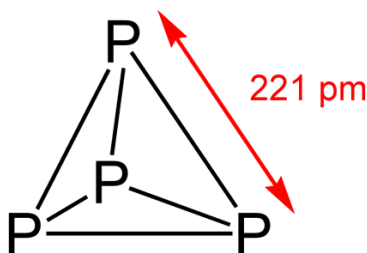
2.1 A foszfor

A foszfor az első elem, amelynek ismerjük a felfedezőjét (Henning Brand 1669). A szó eredeti jelentése „fényhordozó”, a 17. században terjedt el ez a megnevezése, azonban akkoriban még minden olyan anyagot így neveztek, amely természeténél fogva a sötétben világított – innen ered a „foszforeszkál” kifejezés is.

Elemi formában nem található meg a Földön, a környezeti szférákban leggyakrabban oxidált állapotban fordul elő foszfátok formájában, +5-ös oxidációs számmal. A foszfor felszíni magmás kőzetekben is előfordulhat, de inkább üledékes kőzetekben dúsul fel jelentős mennyiségben (biogén üledékes kőzetek) apatit formájában [2].

Azonban érdemes megemlíteni a foszfín formában jelenlévő foszfort is, mely a foszfor atmoszférában lejátszódó biogeokémiai körfolyamatának meghatározó komponense. Ebben a formában a foszfor -3-as oxidációs számmal rendelkezik [3].

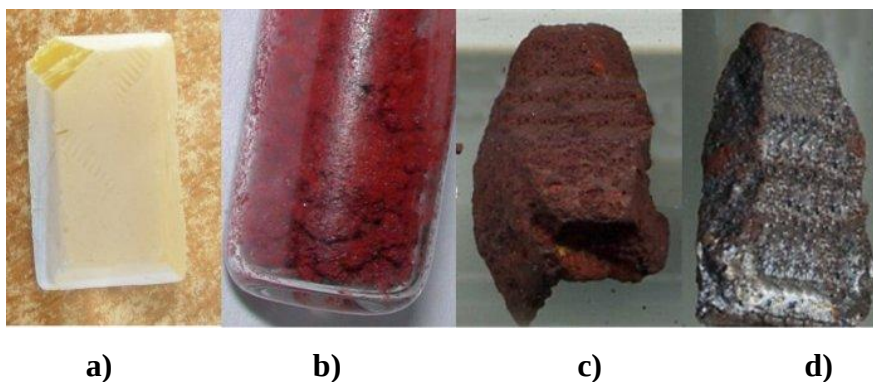
A foszfor a periódusos rendszer V. főcsoportjába tartozó, 15-ös rendszámú, nemfémes, szobahőmérsékleten szilárd halmazállapotú elem. Vegyjele: P. Forráspontja feletti állapotban 4-atomos gőzmolekula formájában található meg (**2. ábra**) [4] [5] [6].



2. ábra: P₄ gáz molekula geometriai elrendeződése

A főcsoport elemei közül a Földön a foszfor a gyakoribb. Szobahőmérsékleten 3 allotróp módosulata fordul elő:

- fehér- vagy sárgafoszfor (**3/a) ábra**): 4-atomos molekulákból álló molekularácsos módosulat
- ibolya- vagy vörösfoszfor (**3/b), c) ábra**): tetraéderes elrendeződésű láncszerű összekapcsolódással képzett óriásmolekula szerkezetű módosulat (szerkezete a mai napig nem ismert pontosan)
- fekete vagy fémes foszfor (**3/d) ábra**): grafitszerű rétegrácsos módosulat [4] [5] [6]



3. ábra: Foszfor allotróp módosulatai

Közönséges körülmények között a vörösfoszfor a stabil módosulat, levegőn is tárolható, meggyújtva oxidálódik és foszfor-pentoxid keletkezik (1). [4] [5] [6]



A fehérfoszfor instabil, igen reakcióképes módosulat, levegőn meggyulladhat. Ennek ellenére a fehérfoszfor is eltartható hosszabb ideig levegőtől elzárva víz alatt tárolva. Az allotróp módosulatok vízben oldhatatlanok, azonban a fehérfoszfor apoláris oldószerekben oldódik – így a zsírokban is –, ezért erősen mérgező tulajdonságú [4] [5] [6].

A természetben előforduló, egyik legismertebb ásványa az apatit $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{Cl}, \text{F}, \text{OH})]$, de említésre méltó a foszforit $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$, valamint a monecit $[(\text{La}, \text{Th})\text{CePO}_4]$, melyet ritkaföldfém nyersanyagként bányásznak. Hazánkban Soprontól délnyugatra található nagyobb kiterjedésű lelőhely. Néhány további ásvány: ambligonit $[(\text{Li}, \text{F}, \text{OH})\text{AlPO}_4]$, augelit $[\text{Al}_2(\text{OH})_3\text{PO}_4]$, brushite $[\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$, kalko-sziderit $[(\text{AlFe})_2(\text{FeO})_4\text{Cu}(\text{PO}_4)_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}]$, strengit $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$, variszcit $[\text{Al}(\text{PO}_4)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$ [9] [2].

2.1.1 A foszfor oxidjai, oxosavai

A foszfor oxidjai leggyakrabban molekulárcsos formában fordulnak elő, ezért viszonylag alacsony az olvadáspontjuk. A foszfor leggyakoribb oxidja a P_4O_{10} foszfor-pentoxid. Erős nedvszívó tulajdonságú, a foszforsav anhidridje, víz hozzáadásával ortofoszforsav állítható elő belőle (2) [4] [5] [6].

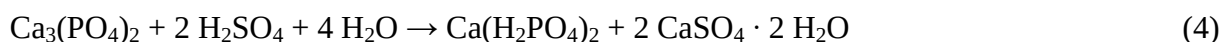


Az ortofoszforsav kristályos vegyület, azonban már kis mennyiségű víz hatására szirupos folyadékká válik. Hevítéssel vízmentesíthető: először difoszforsav, majd tovább hevítve metafoszforsav keletkezik (3) [4] [5] [6].



Az ortofoszforsav származékai a foszfátok, pH-tól függően különböző orto-foszfát formákat különböztethetünk meg: PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$ [4] [5] [6].

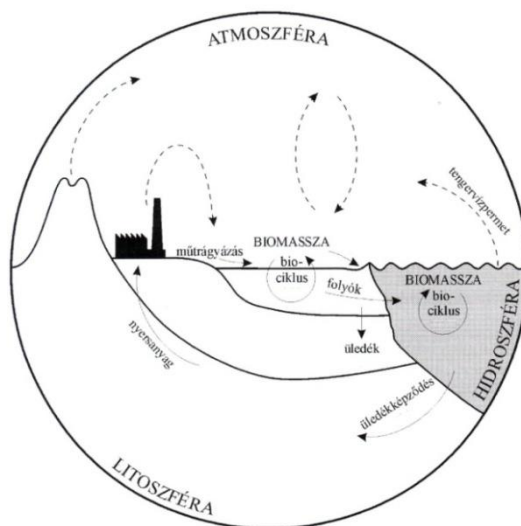
A foszfátok természetben előforduló leggyakoribb formája a trikálcium-foszfát, vagy más néven csonthamu. Ásványos formában az apatit ásvány fő alkotóeleme. Fontos szerepe van a műtrágyagyártásban, ahol a trikálcium-foszfátot kénsavval kezelik, melynek során primer (4), illetve szekunder (5) foszfáttá alakul. Ezt a keveréket összefoglalóan szuperfoszfátnak nevezik [4] [5] [6].



Minden oxosavnak létezik foszfát származéka. Ezek a foszfát vegyületek polimerizálódhatnak is, különböző polifoszfátokat alkotva. A polifoszfátok általános képlete: $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$ [8].

2.1.2 A foszfor körforgása

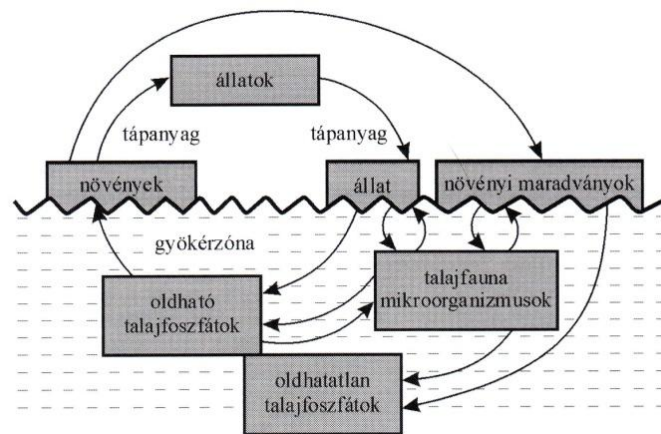
A foszfor a Földön, a többi biogén elemhez hasonlóan természetes körforgásban van, amit foszfor-ciklusnak is hívunk. A foszfor körfolyamata két szakaszra osztható. Ez a két rész egymással összefüggésben van, illetve párhuzamosan történik, de lejátszódásuk időtartama eltérő. Az egyik szakasz geológiai szintű, melynek során a kis mennyiségben foszfátot tartalmazó különböző gránit kővek az időjárás hatására – erózió révén – aprózódnak, ezáltal a bennük lévő foszfát-tartalom felszabadul és bekerül a talajba, a vizekbe, tengerekbe. A foszfátok a kőzetekben leginkább apatit formájában fordulnak elő, de megtalálhatóak egyes vasércekben, pegmatitokban is. Ezek kalcium és vas komplexek formájában oszlanak el, melyek végül bekerülnek a tengerekbe. A tengerekbe jutott foszfor-vegyületek bekapcsolódnak az új üledékek kialakulásába fluoro-karbonáto-foszfát komplexekként, majd a kialakult üledékek gyűrődnek, felemelkednek, végül a felszínen kiválnak. A felszíni vizek koncentrálnak a foszfor-tartalom egy részét; ez esetenként gazdasági jelentőségű rétegek kialakulásához is vezethet, míg egy másik részét oldott foszfátok formájában szétoszlatják. Ezeken a folyamatokon kívül az üledék újra beépülhet a kőzetekbe, így pl. apatit formában újra beágyazódhat. Emellett itt érdemes kiemelni az emberi tényezőt is, például műtrágyázás. Ezek a folyamatok (4. ábra) a foszfor körforgás egy aránylag lassú részét fedik [7].



4. ábra: Geológiai szinten végbemenő foszfor körfolyamat [7]

A foszfor-ciklus másik, jóval gyorsabb szakasza a növény- és élővilág szintjén értelmezhető. Minden termőtalaj tartalmaz foszfort, oldott és oldhatatlan formában. Ennek csak egy része hozzáférhető a növényeknek, mivel csak az oldott foszfátformát képesek felvenni. A növényzet szöveteinek szükségük van foszforra, hogy lejátszódjanak bizonyos alapvető növekedési szakaszok. Ebben a szakaszban a felvett szerves foszfátokat szerves

foszforvegyületekké alakítják. A növényekhez hasonlóan az állatoknak is szükségük van foszforra a különböző anyagcsere-folyamatokhoz (ATP $\leftrightarrow$ ADP átalakulás). Az állatvilág vagy növényekből, vagy (ragadozó módjára) növényevő állatokból szerzi a szükséges, mostmár szerves formában lévő foszforvegyületeket. Az állatok a csontjaikba és a szöveteikbe építik be a foszfort. A száraz csontok 60 százalékát, a fogak 70 százalékát, míg a rákok és csigák vázát 7 százalék trikálcium-foszfát alkotja. Mikor egy állat vagy növény elpusztul, a maradványaik beépülnek a talajfaunába, ahol a mikroorganizmusok számára nyújtanak táplálékot. Ezek a mikroorganizmusok lebontják az állati vagy növényi maradványokat oldhatatlan vagy oldott foszfátokká, amelyek egy része ezáltal újra hozzáférhetővé válik a növény- és állatvilág számára, vagyis visszaforgatják a körfolyamatba (**5. ábra**) [7].



5. ábra: Élővilág szintjén végbemenő foszfor körfolyamat [7]

Tehát a foszfor-ciklus olyan körfolyamatok összessége, mely végig követi az adott elem útját a koncentrációtól a szétszóródásig a geológiai és az élővilág szintjén egyaránt.

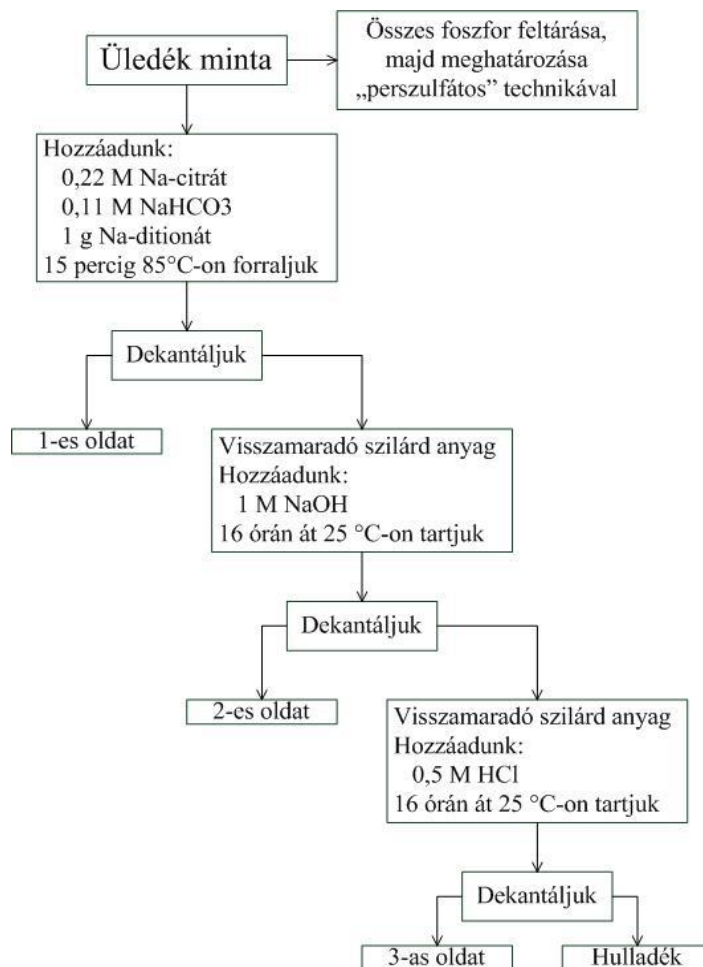
2.1.3 Foszforformák

A foszfor, ahogy az előző alfejezetben is bemutatásra került, a természetben sokféle formában van jelen. Tágabb értelemben lehet úgy csoportosítani, hogy a növények számára hozzáférhető és hozzáférhetetlen, vagy oldott és oldhatatlan foszforformák. Egyéb csoportosítás is létezik, így például szerves és szervetlen foszfor, szervetlen belül apatitos vagy nem apatitos foszfor, stb.

A különböző foszforformák meghatározásához először tisztában kell azzal lenni, hogy milyen típusok fordulhatnak elő. Egy víz mintában előforduló környezetvédelmi szempontból fontosabb foszfor frakciókat két részre lehet osztani, szilárd részecskékre és oldott foszfortartalomra. A szilárd részecskék összes szuszpendáltott foszfortartalmán belül annak különböző formáit határozhatjuk meg, így például szuszpendáltott reaktív foszfor, szuszpendáltott savasan hidrolizáló foszfor és szuszpendáltott szerves foszfor. Az összes oldott foszfortartalomnak is különböző részei vannak, ezek az oldott reaktív foszfor, az oldott savasan hidrolizáló foszfor és az oldott szerves foszfor [8].

Üledék- és talajminták esetén is különböző frakciókra osztva jellemezhetjük az adott mintát. Az összes foszfor mennyisége mellett meghatározható a benne lévő adszorbeálódott foszfortartalom is, amely a könnyen hozzáférhető frakciót képezi. Ez a növények számára felvehető foszfortápanyag. Szervetlen foszforformák esetén megkülönböztetünk nem kristályosan és kristályosan kötött foszfort. A nem kristályosan kötött foszfor is hozzáférhető foszforforma, de csak oxigén hiányában, azonban a kristályosan kötött, vagy apatit formájú foszfor egy relatív stabil és inert részt képez az üledékben. A szerves foszfortartalom lassú, de szintén folyamatosan hozzáférhető tápanyag a növényvilág számára. A maradék foszfortartalom pedig nem hozzáférhető az élővilág számára [8].

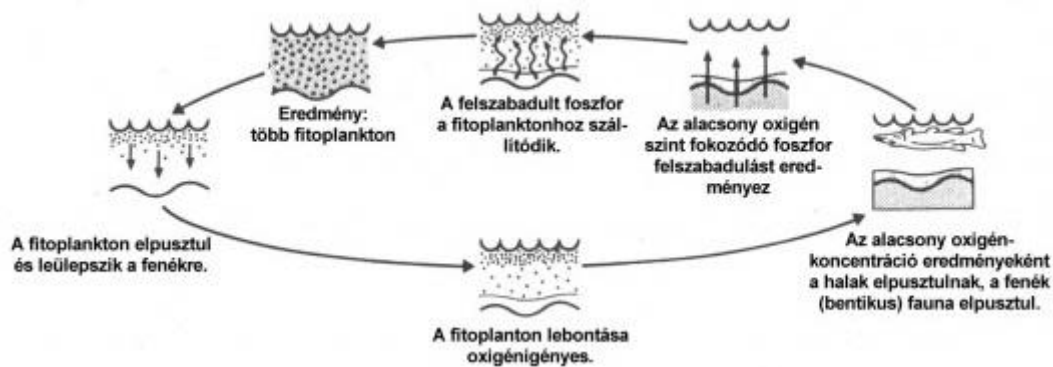
A **6. ábra** ezen frakciók kioldására mutat be egy példát. Az 1-es és 2-es oldat alkotja a szervetlen nem kristályosan kötött foszforformát, a 3-as oldat a kristályosan kötött formák. A szerves foszfortartalom meghatározása az összes foszfor mennyiségének és az oldatokban lévő összes szervetlen foszfor mennyiségeknek hányadosaként számolható.



6. ábra: Üledék mintából történő szekvens kioldás egy lehetséges folyamata

2.1.4 Eutrofizáció

Az eutrofizáció főként állóvizek esetén kockázati tényező, mert nincs lehetősége hígulásra, mint a folyási szakaszokban. Eutrofizáció során a tavak foszforterhelése megnő – ez gyakran az emberi tényezőnek köszönhető –, amely a különböző algák szaporodását segíti elő. Az algák, miután elfogy a tápanyag, elpusztulnak és a tó fenékeire leülepsznek. Lebontásukhoz oxigén szükséges, amelyet a bontó szervezetek a vízből vonnak el. Az oxigénelvonás következtében csökken a víz oxigénkoncentrációja, amely veszélyezteti a magasabb szintű vízi élőlényeket. Az oxigénszint lecsökkenése fokozza a fenék fauna foszfor-tartalmának felszabadulását, ezáltal az a felső vízrétegben lévő algákhoz szállítódik, felvehetővé válik számukra. Ez tovább növeli az algásodást. Az eutrofizáció eredményeként az adott tóban oxigénhiányos körülmények válnak dominánssá, az oxigént igénylő élővilág elpusztul (7. ábra).



7. ábra: Eutrofizáció környezeti hatása

2.2 Talajok, üledékek és egyes alkotóik

Ebben a fejezetrészen érintőlegesen bemutatásra kerül maga a talaj, az üledék, ezek kapcsolata, valamint főbb alkotóik.

2.2.1 A talaj

A talaj felépítését tekintve egy összetett rendszer, melyben a jellemző alkotóelemek mind a három halmazállapotban előfordulnak. A szaknyelv ezt háromfázisú rendszernek nevezi. A talaj fogalmát tekintve sokféle értelmezés létezik. A mezőgazdasági megfogalmazás szerint a Föld kérgének külső, szilárd burka, amely a növényvilág termőhelyéül szolgál. Legfontosabb tulajdonsága termőképessége, vagyis képes ellátni a rajta élő növényzetet megfelelő időben és mennyiségben vízzel és szükséges tápanyagokkal, ezáltal teret biztosít az elsődleges biomassza termelésnek [10] [2].

Látható, hogy a talaj nem csupán a növények termesztésének és egyéb mezőgazdasági tevékenységeknek ad helyet, hanem sokrétű funkciói az egész természeti környezet és az emberi lét minőségére hatással vannak [10] [2].

2.2.2 Az üledék

Az üledék, a talajjal ellentétben, egy laza állagú anyagot jelent, melyből közetté válás során üledékes kőzet alakulhat ki. Sokféle szempont szerint lehet az üledékeket csoportosítani, egyik ilyen a képződésük elhelyezkedése szerinti csoportosítás, mely szerint megkülönböztetünk szárazföldi, sivatagi, folyóvízi, tavi és tengeri üledékeket. Az üledékek összetételét ásványtani, kémiai tulajdonságai alapján szokták megállapítani [11].

2.2.3 A talaj és az üledék összehasonlítása

A talaj és az üledék összetételüket tekintve sokban hasonlítanak egymásra. A talajban és az üledékben is egyaránt a kvarc a meghatározó alkotóelem. Ugyan nem egyezik meg az egyes ásványos anyagok eloszlása a talajokban és az üledékekben, azonban minőségileg egybevágóak.

Kísérleteim során többek között a környezetben megtalálható talajok és üledékek tömegszázalékos összetételének megfelelő modellrendszerekkel terveztem a munkámat, melyekben a fő alkotóelemek az apatit, a kvarc és a humuszanyag. Így a következő alfejezetekben ezen ásványi anyagokat mutatom be.

2.2.4 Az apatit

Az apatit az élő szervezetben fontos szerepet tölt be. A gerincesek csontvázának, valamint fogzatának keménységéért felelős szervesetlen komponens.

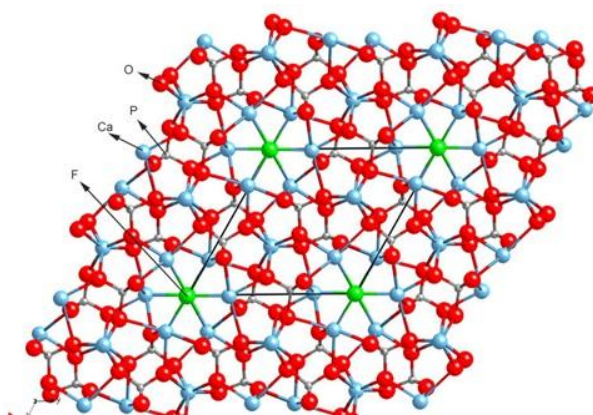
Felszíni körülmények között keletkezik, nagyrészt üledékes kőzetekben fordul elő. A foszfátok nyersanyag-forrása különböző apatit módosulat formájában található meg, a földkéreg összes foszfor-tartalmának 95%-a ilyen formában jelenik meg. Építőipari nyersanyagként is alkalmazzák, de a műtrágyagyártás területén leginkább kiemelendő a szerepe [2].

Az alapján, hogy milyen anion kapcsolódik hozzá, több típusa ismeretes:

- Fluor-apatit: $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F})$
- Klór-apatit: $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{Cl})$
- Hidroxil-apatit: $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$
- Karbonát-fluor-apatit (más néven: francolit): $\text{Ca}_5(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_3(\text{F})$
- Karbonát-hidroxil-apatit: $\text{Ca}_5(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_3(\text{OH})$

A francolit a foszforitok legfőbb ásványos nyersanyaga. Foszforitoknak azokat az üledékes kőzeteket nevezhetjük, amelyeknek 20% vagy annál nagyobb a foszfor-tartalma [2].

Az alábbi ábrán (**8. ábra**) a fluor-apatit szerkezete látható.



8. ábra: Fluor-apatit szerkezete

A fluor-apatit szerkezete esetén – csak úgy, mint a többi apatit fajta esetén is – a $[\text{PO}_4]^{3-}$ -ionok tetraéderes elrendeződésben vannak, ezekhez kapcsolódnak hozzá a Ca^{2+} -ionok. A szerkezet csatornáiban vannak jelen az apatitot meghatározó anionok, fluor-apatit esetén F^- -ionok.

A következő ábrán (**9. ábra**) fluor-apatit kristály látható.



a)

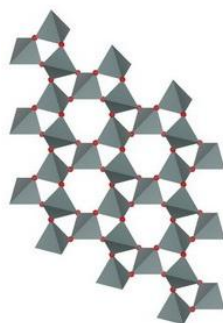
b)

9. ábra: **a)** Tiszta fluor-apatit kristály; **b)** Fluor-apatit és kvarc kristály egybeolvadva

2.2.5 A kvarc

A szilikátok, a Föld magjának kivételével, az egész Föld legmeghatározóbb kőzetalkotói. A szilikátokat nagyjából $[\text{SiO}_4]^{4-}$ tetraéderek építik fel. Ezek polimerizálódhatnak és a különböző összekapcsolódásuk alapján több csoportba soroljuk őket. Legfontosabb csoportok: sziget, csoport, lánc, szalag, réteg és térhálós szilikát [8].

A kvarc, vagy más néven szilícium-dioxid, a térhálós szilikátok közé sorolható, a különböző talaj- és üledéktípusok egyik meghatározó összetevője. A kvarc szerkezetében, a már említett $[\text{SiO}_4]^{4-}$ tetraéderekben, kovalens kötések révén a szilíciumatomok az oxigénatomhoz tetraédereket alkotva kapcsolódnak. Az alábbi ábrán (**10. ábra**) a kvarc szerkezeti képe látható, ahol a piros körök jelzik az oxigénatomokat.



10. ábra: Kvarc szerkezete

Tiszta kvarc esetén Si-O-Si kovalens kötéseket alakít ki mindegyik oxigénatom. Ebben az esetben a kvarc fehér vagy átlátszó, de szennyeződések megkötésével könnyen elszíneződhet, így a legszínesebb ásványok közé tartozik. A **11/a) ábrán** egy tiszta kvarc kristály, a **11/b) ábrán** egy szennyezést tartalmazó rózsakvarc kristály látható.



a)

b)

11. ábra: a) Tiszta kvarc kristály; b) Szennyeződést tartalmazó rózsakvarc kristály

Igen ellenálló ásvány, ezért nem csak az egyes talajok alkotóiként ismert, hanem nagy arányban alkalmazzák a különböző iparágak (üvegipar, kerámia ipar) is.

2.2.6 A humuszanyag

A humuszanyag változatos és bonyolult szerkezetű, összetételű, alakú, méretű polimerek összessége. Változatosságából kifolyólag mind a mai napig nem ismeretes pontos összetétele. Egymástól eltérő viselkedésű frakciókból állnak – humin, huminsav, fulvosav –, melyek savas és lúgos közegekben másként oldódnak. A humuszanyag a természet élő szén ciklusából kikerülő szerves molekulák véletlenszerű halmazából keletkezik. Heterogén összetétele mellett, funkciós csoportokban igen gazdag. A természetben a legelterjedtebb nem élő szerves anyag, ami a szervesanyag-mineralizáció köztes termékének tekinthető, azonban a kémiai

degradációval szemben igen ellenálló. Napjainkban egyre több figyelmet fordítanak a humuszanyagok vizsgálatára, hisz számos környezeti kémiai folyamatot befolyásolnak, szerepük meghatározó az anyagtranszportra, mely hatással van a szennyezőanyagok sorsára a természetes rendszerekben. Mindemellett ezek a molekulák is tartalmaznak kis mennyiségben foszfort, amely akár egy üledék, akár egy talajminta esetében hozzáadódik az összes foszfortartalomhoz, ezáltal mennyiségileg jellemzésre szorul. Munkám során a modellrendszer kialakításakor a humuszanyag típusok közül huminsav nátrium sójával dolgoztam [10] [2].

2.3 Analitikai módszerek a TP meghatározásához

A szilárd mintából történő TP meghatározására számos módszert ismerünk. Syers és munkatársai 1967-ben meghatározták, hogy az akkor ismert feltérési fajták milyen hatékonysággal működnek. Ezek alapján a Na_2CO_3 -os ömlesztés bizonyult a legjobbnak, ezt követte a HF-os, majd a HClO_4 -os feltérás, utána pedig a kénsavas feltérás. A legkisebb hatásfokúnak az izzítás bizonyult. Syers megállapításai után több, gyorsabb módszert is kifejlesztettek a talajban lévő TP meghatározására [12].

Egyik ilyen az Olsen és Sommers (1982) által kifejlesztett „ömlesztéses módszer”. Az eljárás lényege, hogy izzító tégelybe helyezik az adott mintát és Na_2CO_3 -ot adnak hozzá. A keveréket ezt követően először lassan, majd teljes lángon melegítik olvadásig egy speciális égetőben. Miután az olvadás végbement, és teljesen kihűlt, kénsavval kimossák a megmaradt mintát, az izzító tégelyben és tartozékaiban visszamaradó anyagot pedig kiforralják kisebb koncentrációjú kénsavval. Az így előkészített oldat dekantálása után a TP analízis már lehetővé válik. A meghatározás komplex-képző molibdenát-tartalmú reagenssel történik, antimon(III)-ion katalizátor jelenlétében. Az oldat abszorbanciáját fotometriás úton, 890 nm-en mérik [12] [13].

Egy másik foszfor feltérására és analízisére vonatkozó módszer szintén Olsen és Sommers (1982) nevéhez fűződik. Ez egy HClO_4 -os feltéráson alapul. A feltérás első lépéseként a feltérandó anyaghoz 60%-os HClO_4 -ot adnak, majd felmelegítik először forrásig, és azon a hőmérsékleten tartják, amíg a sötét szín eltűnik, vagyis mindaddig forráspont körüli hőmérsékleten kezelik, amíg az összes szerves anyag nem oxidálódik. Ezt követően tovább melegítik, melynek hatására nehéz, fehér gáz keletkezik, az oldhatatlan anyagok pedig kiválnak az oldat alján. Miután az elegy lehűlt, hasonlóan az előző módszerhez, dekantálják, majd az adott reagenseket hozzáadva meghatározzák az összes foszfor mennyiségét. Ebben az esetben az analízist viszont az előzőtől eltérő módon végzik. Itt a fő adalék egy ammónium-

paramolibdenát-vanadát keverék. Ennek a keveréknek – és a többi szükséges reagensnek – a hozzáadásával 400 és 490 nm közötti hullámhosszon már megvalósítható az összes foszfor fotometriás mérése [12] [13].

Az előzőekben említett módszerek mellett érdemes megemlíteni az újabb lehetőségeket, kiemelve az ICP-MS és ionkromatográfiás meghatározásokat. Az ionkromatográfiás módszer segítségével az oldatban lévő foszfát-ion elválasztására és meghatározása van lehetőség 2-100 µg P/L koncentráció-tartományon. Azonban ebben az esetben nem beszélhetünk összes foszfor meghatározásról, szükséges előtte roncsolás segítségével az összes foszfor-tartalom orto-foszfáttá történő átalakítása. Összes foszfor meghatározásához sokkal egyszerűbb és elterjedtebb módszer az ICP-MS alkalmazása. Azonban a kutatás célja a különböző foszforformák meghatározása, amely az ICP segítségével nem valósítható meg, hiszen a módszer lényege, hogy elemeire bontja a vizsgált mintát, melynek során nem tudjuk, hogy adott foszfor milyen formában volt jelen a rendszerben. Megjegyzendő, hogy szakirodalmi forrás alapján ICP-vel 200 µg P/L koncentráció alatti foszfor mennyiség meghatározása nehézkes [14].

Ezekon a módszereken kívül napjainkban egyre gyakrabban alkalmaznak mikrohullámú feltárással történő roncsolást, amit valamilyen analitikai módszer követ. S. E. Littau és W. G. Engelhart által publikált cikkben kálium-peroxo-diszulfátot használnak lúgos közegben a talaj és üledék minták feltáráshoz, amit mikrohullámú módszerrel kiviteleznek [15]. Hasonló módon W. Maher és társai is vizsgálták alga és üledék mintákban az összes foszfor mennyiségének meghatározási lehetőségeit. Ők alkáli-peroxo-diszulfáttal történő feltárásokat (mikrohullámú feltárás, autoklávval történő melegítés, vízfürdő, Kjeldahl-féle foszfor meghatározás) hasonlítottak össze [16]. A kálium-peroxo-diszulfáttal történő feltárás mellett számos más oxidáló/roncsoló hatású reagens alkalmazása is megtalálható a szakirodalomban, így például hidrogén-peroxiddal történő roncsolás is [17].

2.4 A feltáráshoz és az analízishez használt műszerek elvi működése

Az általam kidolgozott módszer egyik alapvető újítása az eddig tárgyaltakhoz képest, hogy a mikrohullámú feltárás, mint új módszer is alkalmazható lehet az összes foszfor orto-foszfát formává alakításához. Miután a mikrohullámú feltárával történő roncsolás végbement, UV-VIS spektrofotométert használtam az analízishez. A teljesség igényére törekedve, ebben az alfejezetben az említett berendezések működési elvének bemutatására helyezem a hangsúlyt.

2.4.1 Mikrohullámú feltárás

A mikrohullámmal történő besugárzás leginkább a gyógyszeriparban, azon belül pedig a szerves kémia területén terjedt el, mert minden olyan szerves kémiai reakció, amely lejátszódásához hőkezelés szükséges, helyettesíthető mikrohullámú kezeléssel. Ehhez hasonlóan az analitikai kémiában is egyre szélesebb körben alkalmazzák.

A zárt rendszerben történő mikrohullámú feltárás a ma ismert egyik leghatékonyabb és legkorszerűbb eljárások közé sorolható. Azon az elven alapul, hogy a besugárzás hatására a molekulák vagy molekularészletek a gyorsan változó irányú elektromágneses teret igyekeznek követni, ezáltal forgó/rezgő mozgás alakul ki bennük. (Mikrohullámú sugárzással csak a polarizálható molekulákat, vagy ionokat tartalmazó anyagok melegíthetők.) Folyadék fázis esetén így a belső sűrűlódás révén a mikrohullám felmelegíti a teljes mintát. Ez egy fontos eltérés a hagyományos forraláshoz képest, mely gázláng vagy egyéb melegítő eszköz alkalmazásával csak közvetve, az edény falán keresztül képes a mintát forralni. A mikrohullámú berendezés segítségével sokkal gyorsabban és hatékonyabban végezhető el az adott kezelés [18] [19].

A feltárást ellenálló anyagokból készült speciális tartályokban végezzük, ahol a sugárzás lehetővé teszi, hogy az amúgy több időt igénylő kémiai reakciókat felgyorsítsuk. A reakció közben keletkező gázok/gőzök megfelelő elszívása biztosítva van, valamint azáltal, hogy zárt rendszerben dolgozunk, megvédjük a mintát az esetleges szennyeződéstől (pl. laboratórium levegőjében lévő por) [18] [19].

A mikrohullámú technika legfontosabb előnyei, hogy hőmérséklet és/vagy nyomás kontroll van beépítve a rendszerbe. A hőmérséklet változását például infravörös szenzor segítségével lehet mérni [18] [19].

2.4.2 UV-VIS spektrofotometria

A mikrohullámú feltárás során keletkezett ortofoszfát mennyiségi meghatározásához leggyakrabban UV-VIS spektrofotometriás módszert alkalmaznak. A módszer elve az ultraibolya és látható tartományba eső sugárzás elnyelődésére alapul, mely a molekulák kötőelektronjainak gerjesztődésével magyarázható. A detektálási tartomány 200 és 800 nm között helyezkedik el. A mérés relatív hibája 1-3%, a készülék kimutatási határa: 10^{-4} - 10^{-6} mol/dm³.

Az energiaelnyelésben a kötőelektronokon kívül a nem-kötőelektronként közel helyezkedő bizonyos atomok (oxigén, kén, halogén elemek) is részt vesznek. Az adott mintában lévő kötések típusai és az abszorpciós sávhoz, hullámhosszhoz tartozó értékek között összefüggés figyelhető meg, ezáltal az adott abszorbeáló funkciós csoportot tartalmazó vegyület mennyiségi meghatározása elvégezhető. Az energiaelnyelési folyamatokért felelős funkciós csoportokat kromofór csoportoknak nevezzük. Az ultraibolya-látható spektrofotometria széles körben elterjedt analitikai módszer, mely egyaránt alkalmazható szervetlen és szerves anyagok mennyiségi analizésére; a kulcsa, hogy a molekula kromofór csoportot tartalmazzon.

A mérések során a Lambert-Beer törvény (6) segítségével határozható meg az abszorbancia és a koncentráció közötti összefüggés, mely egy ún. analitikai mérőtartományban egyenes arányosságot mutat a mért abszorbancia és a minta koncentrációja között. Így az abszorbancia mérésével a mintában lévő molekula – jelen esetben a foszfát – koncentrációja megadható [21] [22].

$$A = \lg I_0/I = \varepsilon c b \quad (6)$$

ahol: A: az abszorbancia

I_0 : a beeső fény intenzitása

I: a mintát elhagyó fény intenzitása

ε : a moláris abszorpciós koefficiens

c: a koncentráció (mol/L)

b: az oldatréteg vastagsága

3 Célkitűzés

Kutatásom célja, hogy vizsgáljam, és ezáltal jellemezzem a különböző üledékekben és talajokban lévő foszforformákat. Ennek első lépése, hogy a mintákban lévő összes foszfor mennyiséget megállapítsam. Tekintve, hogy a TP meghatározására egységesített eljárás csak vizes közegek esetén van [23] [24], a szilárd környezeti minták esetében is szükséges kifejleszteni egy új, nagy hatékonyságú, kevésbé időigényes és viszonylag olcsó módszert. Ezeknek a kívánalmaknak minta előkészítésre várhatóan a mikrohullámú feltáró felel meg a legjobban. Így további célként tűztem ki, hogy ennek a módszernek az alkalmazásával dolgozzam ki a TP meghatározásra alkalmas módszert, emellett megbizonyosodjam arról, hogy a feltárás a lehető legnagyobb hatásfokkal (visszanyeréssel) elvégezhető. Terveim között szerepelt azoknak a paramétereknek a vizsgálata is, amelyek hatással lehetnek (negatív vagy pozitív értelemben egyaránt) a feltárás hatékonyságára.

4 Kísérletek bemutatása

Ebben a fejezetben bemutatásra kerülnek a felhasznált anyagok és berendezések, valamint a vizsgálatokhoz használt receptúra.

4.1 Felhasznált anyagok

A feltáráshoz választott modellrendszer megalkotásához a Sigma-Aldrich Co. által forgalmazott hidroxil-apatitot, a Carl Roth GmbH+Co.-tól származó huminsav nátrium sóját és a Reanal Kft.-től rendelt kvarchomokot használtam. A hidroxil-apatit képlete $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$; molekulatömege 502,31 g/mol; szemcsemérete 200 nm alatti; 97%-os tisztaságú, fehér por. A kvarchomok összetétele SiO_2 ; molekulatömege 60,09 g/mol; szemcseméret eloszlása 0,1 - 0,8 mm; vízben oldhatatlan, szürkésfehér kristályos anyag.

A feltáráshoz használt nátrium-peroxo-diszulfátot, hidrogén-peroxidot és nátrium-hidroxidot a Merck, Reanal és egykori Spektrum 3D cégektől vásároltuk. Az analízishez használt ammónium-heptamolibdenát-tetrahidrátot, kénsavat, aszkorbinsavat a Reanal Kft.-től, a kálium-antimonil-tartarátot a Fisous Scientific App. Ltd.-től rendeltünk. A kalibrációs törzsoldatot KH_2PO_4 segítségével készítettem, amit szintén a Reanal Kft.-től szereztünk be.

A feltáráshoz és az utána következő analízishez használt vegyszerek fontosabb tulajdonságai az **1. melléklet**ben tekinthetők meg.

A feltárások alkalmával különböző modellekkel végeztem próbaméréseket, illetve a feltárás hatásfokának megállapítása után környezeti mintákat is vizsgáltam. Ezek különböző talajok és üledékek, melyek rövid jellemzését az **1. táblázat** tartalmazza. A Balaton üledék pontos jellemzésére a dolgozat leadásáig sajnos nem került sor, emiatt ez az **1. táblázat** ezt nem tartalmazza.

	Csatornaüledék (Lónyay főcsatorna - Demecser)	Balatonból származó üledék	Barna erdőtalaj (Tés)	Csernozjom (Balatonvilágos)
pH	7,63	8,60	5,94	7,64
Szerves széntartalom (mg C / g talaj)	26,87	1,7	23,4	44,06
Csillám	2,5	-	7,5	5,3
Klorit	1,6	-	8,3	6,4
Szmektit	11,3	-	19,5	19,9
Kvarc	49,7	37,6	40,3	28,1
Mikroclin	2,7	17,2	3,6	3,4
Albit	12,1	12,5	11,4	3,9
Kalcit	10,6	11,9 (Mg-os)	-	17,4
Dolomit	0,0	7,9	-	8,3
Muszkorit	-	13	-	-
Amorf	9,4	-	6,7	7,3

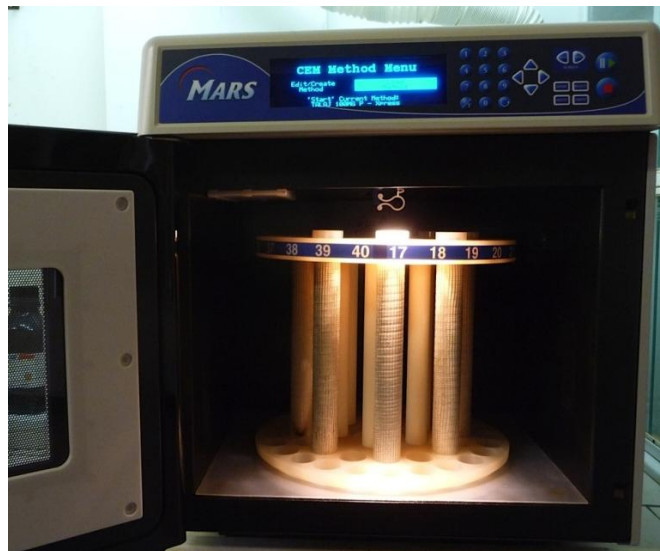
1. táblázat: Feltárás során használt különböző talajok és üledékek néhány jellemző tulajdonsága

4.2 Méréshez használt berendezések

A méréseimet a Pannon Egyetem Mérnöki Karának Föld- és Környezettudományi Intézeti Tanszéken végeztem, ahol a roncsolást MARSXpress típusú mikrohullámú feltárával, az analízist pedig Varian Cary 50 UV-VIS spektrofotométer segítségével mértem, 1 cm-es küvettával. Mivel ebben a módszerben a mikrohullámú feltárárt jelenti az újítás, ezt a berendezést részletesen is bemutatok.

4.2.1 MARSXpress mikrohullámú berendezés

A Magne-Chem Kft. által gyártott MARS5[®] készülékek egyik típusával a MARSXpress márkanévre hallgató berendezéssel végeztem a minták roncsolását, amely 40 db minta egyidejű feltárását képes elvégezni (12. ábra).



12. ábra: MARSXpress mikrohullámú feltáró

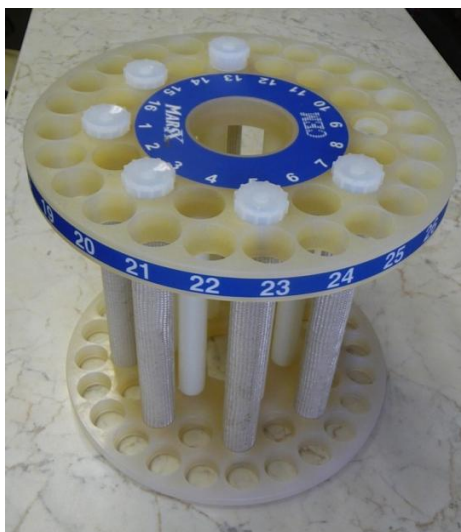
A berendezés 300, 600 és 1200 W teljesítményen képes üzemelni, valamint beépített infravörös szenzor segítségével méri a speciálisan erre a célra kialakított mintatartókban lévő hőmérsékletet a feltárás teljes időtartamában. Amikor a készülékkel roncsolást végzünk, olyan mintatartó edényszetben kell a feltárást végezni, amely képes a mikrohullámú sugárzást áteresztetni. Külön erre a célra speciális tartályokat gyártanak, melynek anyaga lehet PP, PE, HF-dal kezelt üveg vagy Teflon. A tartályokhoz tartozik még 1 db trapézdugó és 1 db csavaros kupak. A csavaros kupakon található egy biztonsági szelep, amely 33 bar nyomás esetén elereszt, így a feltárás közben keletkezett gázok/gőzök elvezetődnek, ezzel megakadályozva az esetleges robbanást. A tartályok megóvása érdekében, mielőtt a készülékbe helyeznénk őket, egy speciális anyagból készült köpeny ráhelyezése szükséges. Ezen edények használata nagy gondosságot igényel. Fontos, hogy a mintatartók behelyezéskor mindig száraz és szemcsés anyagoktól mentesek legyenek, mert a folyadékcseppek vagy szemcsék elnyelhetik a mikrohullámú energiát. Ez a szennyeződés helyi túlmelegedést eredményezhetnek, ami tönkreteheti az edényszettet. A tartályok belső részében is oda kell figyelni, hogy ne történjen esetleges kristálykiválás az edény falán, mivel a különböző sókristályok kiválásakor szintén előfordulhat, hogy elnyelik a mikrohullámokat és hasonlóan az előbb említettekhez tönkretehetik a mintatartó edényszettet. Ismeretlen minta esetén ajánlott min. 15-20 perces nyitott tartályos előroncsolást végezni, hagyva, hogy például oxidációkor keletkezett anyagok eltávozzanak a rendszerből [18] [19] [20].

Ezek a speciális tartályok és a tartozékaik (trapézdugó, csavaros kupak) az alábbi ábrán (**13. ábra**) láthatók.



13. ábra: Mikrohullámú feltáró csövei és tartozékai

A készülék belső tere fluoropolimer bevonatú mikrohullámú tér. A mintatér elszívó ventillátorral és csővezetékkel rendelkezik a gázok/gőzök elszívásához. Az edényzeteket egy henger alakú tartóba kell behelyezni, amely a belső térben egy forgótárcsára illeszthető. A henger alakú edényzettartón számozva vannak a tartályok helyei. A hengeres edényzettartó a köpenyekkel együtt a **14. ábrán** látható [18] [19] [20].



14. ábra: A henger alakú edényzettartó

A mikrohullámú feltáró használatakor meg kell adnunk, hogy mekkora teljesítményen és hőmérsékleten szeretnénk a roncsolást végezni; mennyi idő alatt melegítse fel a mintákat az adott hőmérsékletre, illetve mennyi ideig tartsa ezen a hőmérsékleten. Ezek alapján lehet elkészíteni egy feltérési programot. Programozáskor oda kell figyelnünk, hogy milyen reagenssel dolgozunk, a végbemenő reakciók mennyire hevesek, illetve mennyire melegítik

fel az edényzetet. A feltárási teljesítmény megadásánál meghatározó tényező a csövek száma is:

- 1-2 cső esetén 300 W,
- 3-5 cső esetén 600W,
- 6 vagy több cső esetén 1200 W alkalmazható [20].

A tanszék műszere hőmérséklet szabályozással dolgozik, a központi vezérlő egység a hőmérséklet szabályozást a belső térbe beépített hőmérséklet érzékelő szenzor segítségével végzi. Egy infravörös lencsét és egy érzékelőt helyeztek el a belső tér alján, jobb oldalt. Ahogy az edények forognak, az érzékelő folyamatosan méri az edényben uralkodó hőmérsékletet és továbbítja az adatot a vezérlő egységnek, mely a megadott programot és az edényzet jellemző üzemi határértékeit figyelembe véve szabályoz. Ha a hőmérséklet valamelyik edényben kritikusan megnő (egy beállított határértéket elérve), a vezérlőbe épített vészleállító-mechanizmus működésbe lép, a feltárási programot azonnal leállítja és hibaüzenetben a digitális kijelzőn kiírja a problémás edényzet helyét [18] [19] [20].

4.3 Mérés leírása

A méréseim során modellrendszer segítségével mértem a módszer hatékonyságát. A modelleket, a talajokat és üledékeket jellemző főbb alkotók előre meghatározott keverékéből állítottam össze. Az apatit, az egyik legfontosabb ásványi anyag, így a mérések tárgyát leginkább ez képezte. Az apatitban kristályosan kötött szervesetlen foszfát található. Tekintve, hogy nagy tisztaságú ásványos anyag, összetétele, így foszfor-tartalma ismert. Ellenállósága miatt választottam referencia anyagnak, mert ha sikeresen feltárható az apatitban megkötött foszfor, akkor a további mérések esetén sem jelentkezhet olyan probléma, ami miatt az egész módszert át kell dolgozni. Az apatit típusának kiválasztásakor számba vettem, hogy milyen apatit formákat lehet nagy tisztaságban beszerezni, valamint ügyeltem rá, hogy a feltárás közben ne keletkezzen veszélyes anyag. Így, bár a fluor-apatit a legelterjedtebb formája, a hidroxil-apatitra esett a választásom.

Az apatit mellett a másik befolyásoló összetevő a szerves anyag mennyisége, ami szerves szennyeződés hiányában leginkább humuszanyag formájában fordul elő. A kutatások során oxidáló anyagokat használtam, azok segítségével tártam fel a hidroxil-apatitot. A szervesanyag-tartalom fogyasztja az oxidáló anyagot, mivel reakcióba lép vele, ezért

szükséges volt a módszer fejlesztésekor számolni a humuszanyaggal is. Humuszanyag-tartalom beviteléhez huminsav nátrium sóját használtam.

A talajok és üledékek jelentős részét képezi a kvarc. Ahogy az **1. táblázatban** (19. oldal) is jól látható, a vizsgálat tárgyát képező talajok és üledékek 25-50%-ban tartalmazznak kvarcot. Ez a reakciót tekintve indifferens anyag, azonban érdemes számolni vele, hogy a modellrendszerek minél jobban tükrözzék a valóságot.

4.3.1 A minták feltárása

Ahhoz, hogy a vizsgálandó minták (modellrendszerek, természetes talajok, üledékek) összes foszfor-tartalmát mérni tudjam, először a feltárást kellett elvégeznem. Ehhez a **2.3. fejezetben** bemutatott feltárási módszerek közül a perszulfát-oldattal történő roncsolással dolgoztam. A forrásként választott szakirodalom [15] szerint 1 liternyi oldat elkészítéséhez 45 g kálium-peroxo-diszulfátot és 9,5 g NaOH-ot kell használni. Azonban rendelkezésre állt nagy mennyiségű, megfelelően tárolt nátrium-peroxo-diszulfát, ezért ezt használtam a feltáráshoz. Az is emellett szólt, hogy szerettem volna minimálisra csökkenteni a keletkező szabad kationok diverzitását. Átszámolva a nátrium-tartalmú perszulfátra, a feltáráshoz használt oldatom összetétele 39,625 g nátrium-peroxo-diszulfát és 9,5 g NaOH lett. Az oldatot minden feltáráskor frissen készítettem, mert az oxidálószer bomlik.

Feltárás során a NaOH, valamint a hőmérséklet aktiválja a perszulfát vegyületet és szulfát-gyököket hoz létre, amelyek az oxidációt végzik [26].

Az apatit esetében a minta mennyiségét nagyban befolyásolta a foszfor-tartalma, amit a mérések során úgy állítottam be, hogy a hígítással bevihető hibát minimalizáljam. Az egyéb minták esetében a bemért tömeget a várható foszfor-tartalom mellett a szervesanyag-tartalma is befolyásolta, amelyek miatt ezek rendkívül eltérőek lehetnek. A bemérést bemérő csónak és négy tizedes pontosságú analitikai mérleg segítségével végeztem. Az analitikai pontossággal bemért mintát 25 ml perszulfát-oldattal mostam bele a feltáráskor használt csövekbe [15]. A későbbi mérések esetén, amikor már a rendszerben jelen volt szerves anyag is, 5 ml hidrogén-peroxiddal előkezelést végeztem (nem csak a modelleknél, de a talajok és üledékek esetén is). A roncsolást az előző alfejezetben bemutatott mikrohullámú feltárással végeztem. A feltáráshoz használt eddigi legjobb program 1200 W (100%-os) teljesítményen 10 perces felfűtési idővel 130°C-os hőmérséklettel dolgozik. A felfűtés után 30 percig a megadott hőmérsékleten tartja a mintát, majd 15 perces lehűlési szakaszban 98-99°C-ra hűti a tartályokban lévő elegyet.

Miután lehűltek a minták, desztillált vízzel mérőlombikba mostam a tartály tartalmát, ezzel beállítva a térfogatát. A jelre töltés után kvalitatív szűrőpapírral átszűrtem az oldatokat a visszamaradó szemcsék kiszűrése érdekében, melyek a fotometriás méréseket zavarhatják. Tekintve, hogy apatit vizsgálatakor az elméleti foszfor-tartalmat, és így a koncentrációt ismerem, következtetni tudok, hogy a kalibrálási tartományon kívül van-e a feltárt minta foszfát-koncentrációja. Abban az esetben, hogyha kívül esik, megfelelő hígítási aránnyal dolgozva be kell állítani azt a koncentrációt, ami biztosan mérhetővé válik. Ezáltal a feltárt minták készen állnak a fotometriás foszfor meghatározásra.

4.3.2 UV-VIS spektrofotometria

Mivel a feltárás során az összes foszfor átalakul ortofoszfáttá, annak koncentrációja UV-VIS spektrofotométer segítségével mérhetővé válik. Ahhoz, hogy a foszfát-tartalom spektrofotometriásan mérhető legyen, először az ortofoszfát-ionokat ammónium-heptamolibdenát-tetrahidrát-tartalmú reagens keverékkel reagáltattam, melynek hatására foszfor-molibdenát komplex keletkezik, amely kénsavas közegben aszkorbinsav redukálószer és kálium-antimonil-tartarát katalizátor jelenlétében redukálódik kék színű vegyületté [24].

A komplex-képződést a (7) egyenlet mutatja be:



A molibdenát-tartalmú reagens keverék készítése [24]

1. oldat: 2,5 M H_2SO_4 -oldat (500 ml-es lombikba 70 ml cc. H_2SO_4 és kb. 400 ml desztillált víz, jelre töltés kihűlés után)
Tárolás: műanyag palackban
2. oldat: 20 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ 500 ml-es lombikban oldva
Tárolás: műanyag palackban 4°C-on
3. oldat: 0,1 M aszkorbinsav (1,76 g aszkorbinsav 100 ml-es lombikban oldva)
Tárolás: sötétített műanyag palackban 4°C-on (max. 1 hétig)
4. oldat: 1,3345 g vízmentes $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_7\text{SbK}$ 500 ml-es lombikban oldva
Tárolás: sötétített csiszolatos üvegben

Reagens keverék összeállítása [24]

- 100 ml reagens keverék esetén:
1. oldatból 50 ml
 2. oldatból 15 ml
 3. oldatból 30 ml
 4. oldatból 5 ml

A vizsgálni kívánt, már előkészített mintából – szakirodalmi forrás szerint [25] – 50 ml-t kellene reagáltatni 8 ml molibdenát-tartalmú reagens keverékkel. Mivel ez a reagens keverék veszélyes hulladéknak minősül a benne lévő antimonil-, és molibdenát-ionok miatt, ezért ennek csökkentése érdekében vizsgáltam, hogy mekkora az a mintamennyiség, amivel még az analízis elvégezhető, ugyanakkor nem keletkezik sok hulladék. Így a méréseim során 10 ml mintával és hozzá arányosan 1,6 ml reagens keverékkel dolgoztam. A keletkezett veszélyes hulladékot elkülönítve gyűjtöttem és tároltam.

A foszfor-molibdenát komplex abszorbancia-értékének leolvasására vonatkozó hullámhosszértékeket az **5.1 fejezetben** részletesebben is kifejtettem, mert különböző szakirodalmakra támaszkodva végeztem a vizsgálataimat. A komplex elnyelése változik az idő elteltével, ezért a méréseimet megelőzve vizsgálatokat végeztem a komplex mért abszorbanciája és az idő összefüggésére, amit az **5.2 fejezetben** mutatok be.

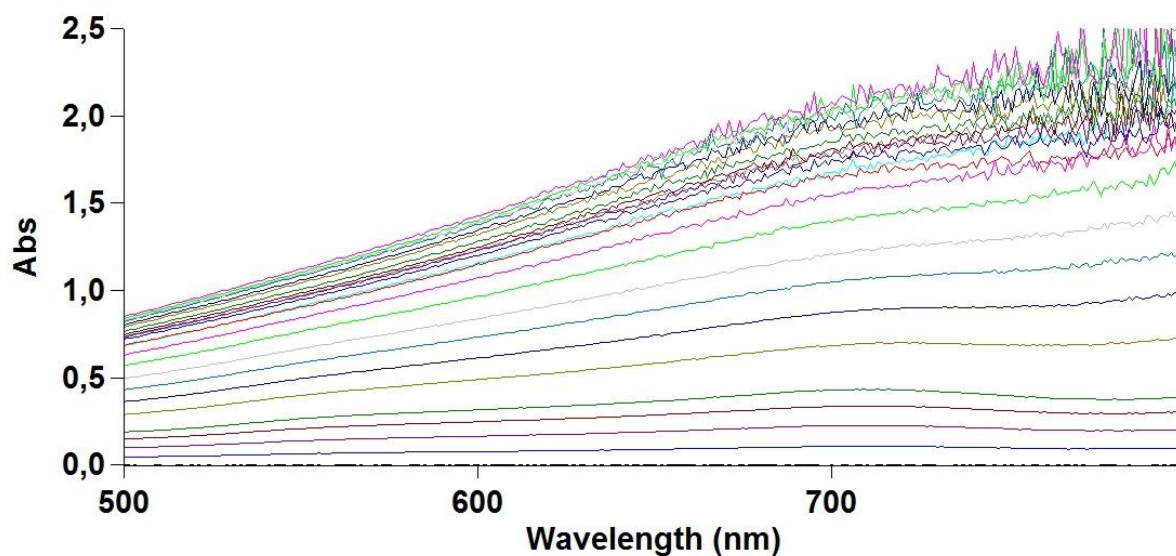
5 Eredmények és értékelés

Ebben a fejezetben bemutatásra kerülnek az általam elvégzett előzetes mérések, módszerfejlesztési tapasztalatok, valamint az egyes talajok és üledékek jellemzéséhez szükséges kísérletek és értékelésük.

5.1 Az UV-VIS spektrofotometriás mérésekhez használt koncentráció tartományok meghatározása

A vizsgálataim elején először meghatároztam, hogy az általam alkalmazott komplex-képző reagens és a minta aránya alapján mely hullámhossznál és milyen koncentrációértékeknél lesz lineáris az analitikai mérőgörbe (a továbbiakban az egyszerűség kedvéért kalibrációs görbe). Erre azért volt szükség, mert több szakirodalomból tájékozódva látható volt, hogy különböző koncentráció tartományokat alkalmaztak és eltérő hullámhosszon történt a mérés. Míg az egyik forrás szerint a komplex abszorbanciája egyenesen arányos a koncentrációval 0,1 és 2 mg/L közötti foszfor-koncentráción 820, illetve 665 nm-en leolvasva [24], addig egy másik szakirodalom szerint ez az egyenes arányosság 2 és 20 mg/L közötti koncentráción figyelhető meg 610 nm-en vizsgálva [27].

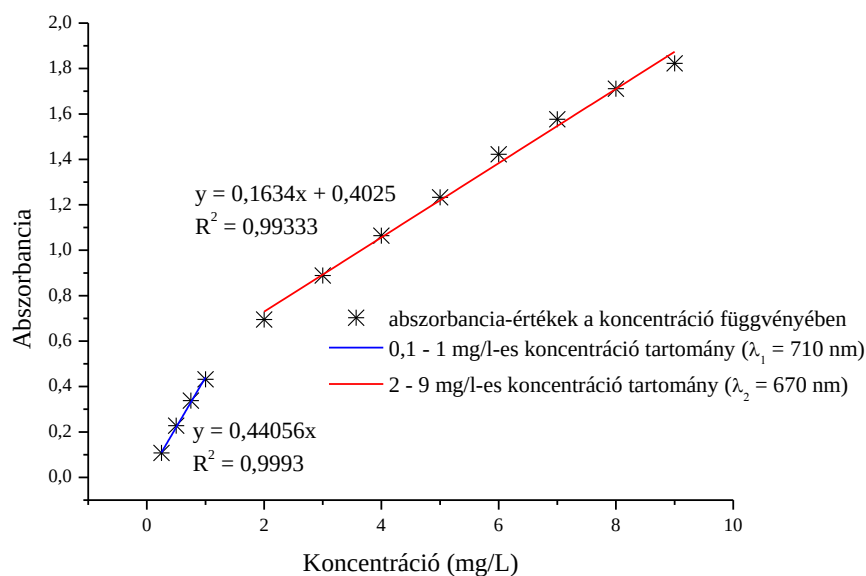
Mivel nem minden esetben volt feltüntetve az alkalmazott reagens keverék pontos összetétele, amely a komplex összetételét, stabilitását és a koncentráció-függését is befolyásolja, így szükséges volt ezt tisztázni, mielőtt a további vizsgálatokba belekezdtem volna. A mérések során 20 mg P/L koncentrációjú KH_2PO_4 törzsoldatot használtam a kalibrációs oldatsorozat elkészítéséhez. A hígítási sorom a következő volt: 0,25; 0,5; 0,75; 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10; 11; 12; 13; 14; 15; 16; 17; 18; 19 és 20 mg/L-es foszfor-koncentráció. Mivel mindegyik szakirodalom 600 nm feletti hullámhosszon vizsgálta az abszorbanciákat, ezért 500-800 nm között vettem fel a spektrumokat, amelyek a **15. ábrán** láthatók.



15. ábra: Az általam felvett foszfor-koncentrációk spektruma együttesen ábrázolva (500 és 800 nm között)

Az ábrán látszik, hogy a nagyobb koncentrációk esetén – 10 mg/L-től – már nagy a bizonytalanság a leolvasások alkalmával, így azok nem értékelhetők.

Az abszorbanca-értékek és a koncentráció összefüggését a **16. ábra** szemlélteti.

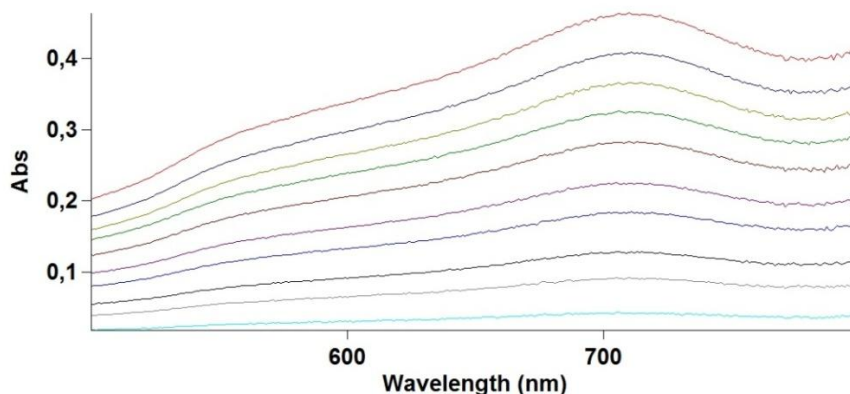


16. ábra: Abszorbanca-értékek és a koncentráció összefüggése alapján két különböző hullámhossznál meghatározható lineáris tartomány

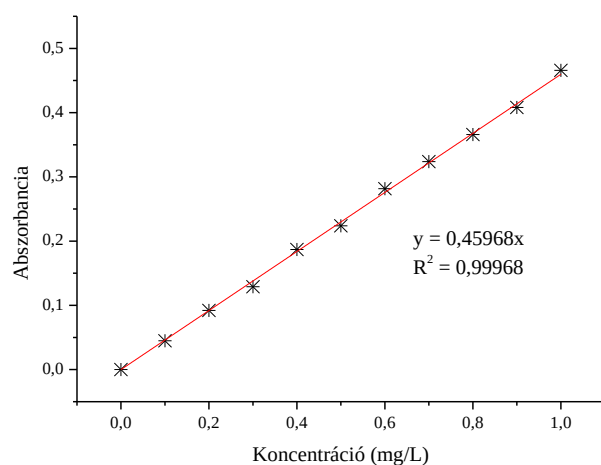
Az ábrán látszik, hogy két lineáris tartomány különül el egymástól. Bár az egyik szakirodalom 0,1 és 2 mg/L közötti koncentrációra lineáris tartományt említett, a 2 mg/L-es foszfor-koncentráció elválk a kisebb koncentrációktól. Tehát akár két kalibrációs görbét is lehetne alkalmazni.

Látható, hogy a leolvasást a 0,1 és 1 mg/L-es tartományban valóban lehet 710 nm-en (λ_1) végezni, mivel a spektrumon ott figyelhető meg a maximális elnyelés. A nagyobb koncentrációknál ez a hullámhossz már nem alkalmas, mert ebben az esetben 700 nm körül már bizonytalanabb a leolvasás. Viszont közelítőleg 670 nm-nél is megfigyelhető lineáris összefüggés. Így a [24] forrást is figyelembe véve – mely 665 nm-t ajánl – 2 és 9 mg/L-es koncentráció tartományba tartozó minták abszorbanációját 670 nm-nél (λ_2) olvastam le.

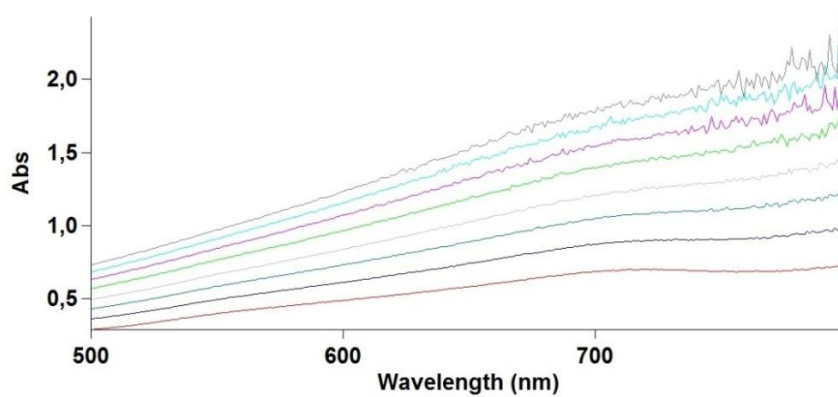
Mivel mindkét görbe szórásnégyzete megfelelőnek tekinthető, így első közelítésként mindkét tartományt megtartottam. A kisebb koncentrációkra vonatkozó tartomány (továbbiakban I. tartomány) esetén egy kis mennyiségű foszfor-tartalomra érzékeny módszer kifejlesztését tartottam szem előtt. Ezért ebben a tartományban több kalibrálási pontot (0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9 és 1 mg P/L) vettem fel az előzőhöz képest a pontosabb mérőgörbe megállapításához. Azonban nem zártam ki a nagyobb koncentrációkhoz tartozó lineáris tartományt (továbbiakban II. tartomány) sem, hiszen még nem állt rendelkezésemre referencia anyag, amellyel tökéletesíthettem volna mind a feltárást, mind az analízis mechanizmusát. Ebben az esetben viszont megtartottam az előbbi példában alkalmazott koncentráció-különbségeket a kalibráló oldatok között (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 és 9 mg P/L). A fentiek alapján a két különböző tartomány spektruma és felvett görbéje a **17-20. ábrán** látható.



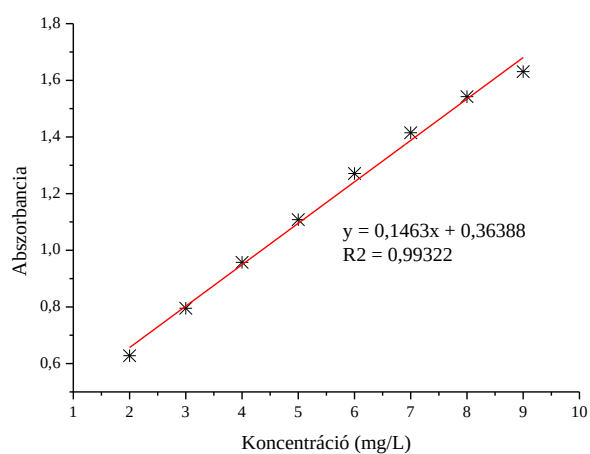
17. ábra: I. tartomány spektruma



18. ábra: I. tartományon felvett kalibrációs görbe ($\lambda_1 = 710 \text{ nm}$)



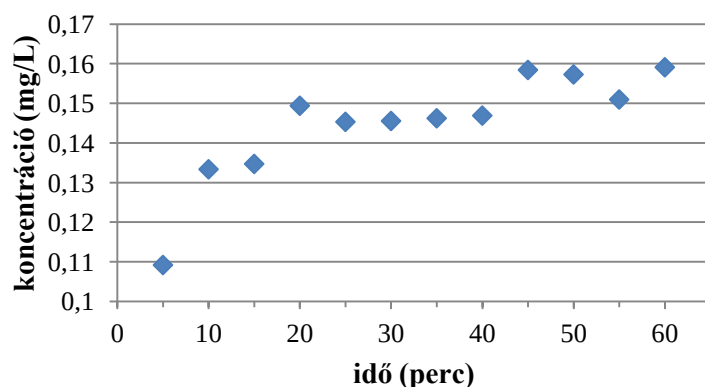
19. ábra: II. tartomány spektruma



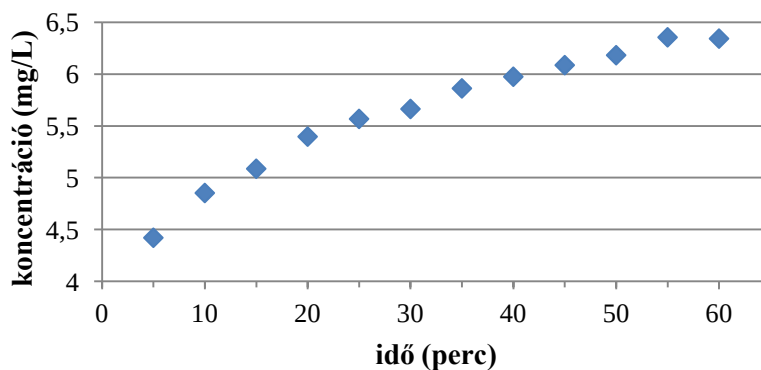
20. ábra: II. tartományon felvett kalibrációs görbe ($\lambda_2 = 670 \text{ nm}$)

5.2 Foszfor-molibdenát komplex stabilitásának vizsgálata

A szakirodalmakban [15] [24] [26] külön hangsúlyozták, hogy a mérést 10 perccel az után lehet elkezdni, hogy a reagens keverék hozzáadása megtörtént, valamint 30 percen belül le kell mérni. A kalibrációs tartományoknál is látható volt, hogy az általam gyűjtött szakirodalmak és a módszer nem minden esetben korrelálnak. Mivel a kutatás lényege az, hogy viszonylag gyorsan és könnyen elvégezhető módszert fejlesszek, vizsgálatokat végeztem a komplex stabilitására vonatkozóan. Ahhoz, hogy erről alaposan meggyőződjek, és az idő szerepét meghatározzam a komplex kialakulásában, komplex stabilitási méréseket végeztem. A vizsgálat eredményeit a **21.** és **22. ábra** mutatja be. A mérést az I. tartomány esetében igyekeztem egy aránylag kis koncentrációjú (0,135 mg/L-es) mintával elvégezni, ezáltal vizsgálva, hogy ez a koncentráció nem okoz-e jelentősebb instabilitást a komplex viselkedését tekintve. A II. tartományban ilyesmivel nem kell számolni, a közepén elhelyezkedő 5 mg/L-es koncentráción végeztem a vizsgálatot.



21. ábra: 0,135 mg/L koncentráción vizsgált komplex stabilitása az idő függvényében

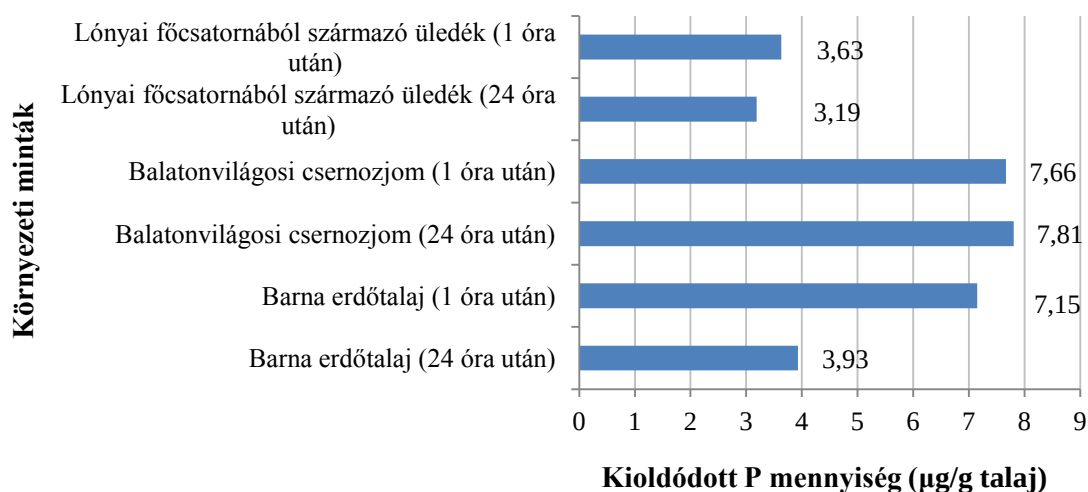


22. ábra: 5 mg/L-es koncentráción vizsgált komplex stabilitása az idő függvényében

Látható, hogy a komplex kialakulásához valóban szükséges minimum 10 perc, azonban 30-35 perccel a reagens hozzáadása után jelentős mennyiségi változás tapasztalható. Ez az első esetben 0,05 mg/L-es változást jelent az oldat koncentrációjára nézve. Nem ismerjük egyik esetben sem az adott tartományra eső analízis érzékenységét, így ezt a változást jelentősnek tekinthetjük. A komplex mennyiségi változása sokkal szemléletesebben látszik a **22. ábrán** bemutatott vizsgálat esetén, ugyanis itt nagyobb mértékű a növekedés. Már 35-40 perccel a reagens hozzáadása után 1 mg/L-rel nő – a mért abszorbanciából visszaszámolható – koncentráció, ami nagyban befolyásolja a mért adatok pontosságát. Ezért fontos szem előtt tartani a mérések folyamán az idő szerepét. Ezt legegyszerűbben úgy lehet kivitelezni, hogy a spektrofotometriás analízist több részletben végezzük el. A mérések során törekedtem arra, hogy a kialakult komplexek a reagens hozzáadásától számított egy azon időpontban kerüljenek le mérésre.

5.3 *Reaktív foszfor meghatározása*

A koncentráció tartományok meghatározása után szerettem volna tesztelni környezeti minta esetén is a komplex-képződés folyamatát. Az egyik legkönnyebben meghatározható foszforforma a **2.1.3 fejezetben** említett reaktív foszfor, amely egyszerű vizes kioldással nyerhető egy adott mintából. A mérés során 60 ml desztillált vízzel kezeltem három 6 grammos mintát: barna erdőtalajt, balatonvilágosi csernozjomot és Lónyay főcsatornából származó üledéket. Miután a desztillált vizet a mintákra adagoltam, vizsgáltam 1, majd 24 óra elteltével, hogyan változik az oldatban lévő foszfát-koncentráció, melynek eredményeit a **23. ábra** tartalmazza.



23. ábra: Kioldási vizsgálat reaktív foszfor meghatározására

A **23. ábrán** látható, hogy 1 óra eltelte után (a csernozjom talaj esetét kivéve) lényegesen nagyobb mennyiségű foszfor volt jelen az oldatban, mint 24 órát követően. Ez azért tapasztalható, mert a desztillált víz adagolása után rövid időn belül a vízoldható foszfor a folyadék fázisba került. Hosszabb várakozást követően (24 órás állás után) az így kialakult (adszorpciós) egyensúlyi rendszernek megfelelően a kioldódott foszfor egy része újra adszorbeálódik a szilárd részecskék felületén (valószínűleg agyagásványokon, karbonátokon). Látható, hogy a talajoknak nagyobb a reaktív foszfor-tartalma, ugyanis az üledékből érintkezve a felette lévő vízzel (annak mozgásától függően) a foszfor egy része kimosódhat. Ennek a foszforformának a Balaton üledékére is meg fogom határozni a mennyiségét, azonban a dolgozat leadásának határidejéig technikai okokból ezt a mérést nem tudtam kivitelezni.

5.4 Mikrohullámú feltárás hatékonyságának maximalizálása

A mérések kezdeti szakaszában próbafeltárásokat végeztem a mikrohullámú berendezés megismerése, illetve az analízis menetének kitapasztalása végett. A feltárási próbát különböző talajokkal és a Lónyay főcsatornából vett üledékkel végeztem, mivel akkor még nem állt rendelkezésre Balaton üledék. A mérés során az alábbi feltárási paramétereket adtam meg:

- 1200 W (70%),
- 10 perces felfűtési idő,
- 150°C-os hőmérsékletszabályozással,
- majd 10 percig adott hőmérsékleten tartsa a mintákat [20].

A feltárást követően 100 ml-es mérőlombikba mostam át a mintákat. A kalibráláshoz ebben az esetben 0,1 és 1 mg/L közötti foszfor-koncentrációt választottam, tekintve, hogy minél pontosabb és érzékenyebb módszer kifejlesztése a célom. A mérés során az alábbi táblázatban **(2. táblázat)** lévő eredményeket kaptam.

Minta elnevezése		Bemért minta (g)	Abszorbancia ($\lambda_1 = 710 \text{ nm}$)	Mért foszfor koncentráció (mg/L)	Mintában lévő foszfor-mennyiség (mg)	Fajlagos foszfor-mennyiség (mg/g)
VAK		0	0	-	-	-
Lónyay főcsatorna üledék	A	0,0509	0,0895	0,1942	0,0194	0,3815
	B	0,0506	0,0526	0,1141	0,0114	0,2255
Barna erdőtalaj	A	0,0503	0,1685	0,3656	0,0366	0,7268
	B	0,051	0,1694	0,3675	0,0368	0,7207
Balatonvilágosi csernozjom	A	0,0514	0,2555	0,5544	0,0554	1,0785
	B	0,0507	0,1838	0,3988	0,0399	0,7866

2. táblázat: Próbafeltárás eredményei

A táblázatból látszik, hogy ez a feltárás még igen kezdetleges, hiszen jelentős eltéréseket tapasztalhatunk egyes párhuzamosok között. Míg a barna erdőtalaj esetében ez a szórás kielégítőnek mondható, a másik két esetben ez közel sem igaz. Mindez azzal magyarázható, hogy nem sikerült megfelelően feltárni az adott környezeti mintákat, illetve az abban lévő foszfor-tartalmat. A probléma oka, hogy a minták mind minőségileg, mind mennyiségileg eltérő szervesanyag-tartalommal rendelkeznek, így annak oxidálásához különböző mértékben fogy a nátrium-peroxo-diszulfát. Az üledékekből kimosódik a vízoldható fulvosav, míg a visszamaradó huminsav és humin lényegesen nehezebben oxidálható. Az adott üledék minták esetében sem sikerült egységesen feltárni ezeket. A csernozjom esetében a kiemelkedő szervesanyag-tartalom okozhat hasonló hatást. Ez is reprezentálja, hogy amíg nem győződünk meg arról, hogy pontosan milyen feltérési programot érdemes alkalmazni, addig a feltérás során vélhetően nagy szórással dolgozunk.

A táblázatból lesűrhető, hogy a feltérás részben sikerült, hiszen az analízis során mérhető volt a talajok és üledék foszfor mennyisége. Azonban nem állt rendelkezésemre adat sem a talajok, sem a Lónyay főcsatornából származó üledék összes foszfor-tartalmára vonatkozóan, ezért ezen eredmények csupán minőségi információt tartalmaznak. Az, hogy milyen mértékben sikerült a feltérás, ahhoz előbb meg kellett állapítanom a feltérás hatásfokát. A további vizsgálatokhoz szükségem volt egy referencia anyagra, melynek ismerem a foszfor-tartalmát, hogy a feltérési programot megfelelőre tudjam beállítani a visszanyerés figyelésével. A már előzőekben említett okok miatt választásom a hidroxil-apatitra esett.

További irodalmi kutatást követően megállapítottam, hogy elegendő 120°C-on elvégezni a feltárást, viszont hosszabb ideig kell adott hőmérsékleten tartani a mintákat [15]. Emellett a bemérendő szilárd minta mennyiségére is találtam vonatkozó adatot, ami szerint 20 és 80 mg közötti anyaggal érdemes dolgozni [15]. Így az új feltárást 50 mg hidroxil-apatittal végeztem, és a feltárási paramétereket is eszerint változtattam. Ezek a következők lettek: 600 W (70%) – a mikrohullámú feltáró bemutatásánál említett feltáró cső darabszáma miatt, itt ugyanis 4 edénnyel dolgoztam –; a készülék programjába 20 perces felfűtési időt tápláltam be a már említett 120°C-os hőmérséklet beállításával. Miután felfűtötte a kívánt hőmérsékletre 20 percig tartotta az adott hőmérsékleten.

Onnantól, hogy rendelkezésemre állt referencia anyag, a feltárást hatékonyságát a hidroxil-apatit visszanyerési százalékának vizsgálatával tudtam szabályozni. A hidroxil-apatit képletének és tisztaságának ismeretében pontosan ki lehet számolni, hogy a bemért mintában mennyi foszfor található. A kalibrációs görbe segítségével a feltárt minta foszfor-tartalma szintén meghatározható. A visszanyerési százalék a feltárást után mért foszfor-tartalom és a bemért összes foszfor mennyiségének hányadosaként számolható. Az alábbi táblázatban (**3. táblázat**) láthatóak az egyes apatit minták visszanyerési százalécai. Ennél a mérésnél a II. tartománnyal dolgoztam, hogy a hígítással bevihető hibát csökkentsem.

Minta megnevezése	Bemért apatit mintában lévő foszfor mennyisége (mg)	Hígítás	Abszorbania ($\lambda_2 = 670 \text{ nm}$)	Foszfor koncentráció (mg P/l)	Mért foszfor-mennyiség (mg)	Visszanyerés (%)
VAK	-	10	0	-	-	-
Hidroxil-apatit 1	8,8452	10	1,4252	80,9992	8,0999	91,57
Hidroxil-apatit 2	9,0785	10	1,4707	84,4177	8,4418	92,99
Hidroxil-apatit 3	9,0246	10	1,5028	86,8295	8,6829	96,21

3. táblázat: 50 mg hidroxil-apatittal történő feltárást

Látható, hogy a feltárást 90% feletti hatékonysággal sikerült végrehajtanom. Azonban ezt az eredményt két okból nem tekintettem még elfogadhatónak. Egyik oka, hogy csupán 4 feltáró csővel dolgoztam, a feltárást során a folyamatosan mért hőmérséklet igen ingadozó volt, vagyis nem tudta a készülék a hőmérsékletet rendesen szabályozni. A másik oka tulajdonképpen csak egy feltételezés volt, mégpedig, hogy az alkalmazott perszulfát-felesleg

nem elegendő ekkora minta mennyiségének teljes bontásához. Mindezek miatt csökkentettem a bemért apatit minta mennyiségét 25 mg-ra. A feltárás hatékonyságának tovább növelése céljából tehát kisebb minta mennyiséggel és több párhuzamossal végeztem a következő mérést, hogy a hőmérséklet-eloszlást javítsam a mintatérben. A feltérési programot így a csövek számának növelése végett 1200 W-ra (60%) és 20 perces felfűtési időre (120°C-on) változtattam, valamint a felfűtés után 30 percig tartattam a megadott hőmérsékleten a rendszert. Az így mért minták feltérásának eredményeit a **4. táblázat** szemlélteti.

Minta elnevezése	Bemért apatit mintában lévő foszfor mennyiség (mg)	Hígítás	Abszorbancia ($\lambda_2 = 670 \text{ nm}$)	Foszfor koncentráció (mg P/l)	Mintában lévő foszfor mennyisége (mg)	Visszanyerés (%)
VAK1	-	5	0	-	-	-
VAK2	-	5				
Hidroxil-apatit 1	A	5	0,9894	22,6717	4,5343	99,11
	B	5	1,0184			
Hidroxil-apatit 2	A	5	1,0160	23,1100	4,6220	102,63
	B	5	1,0181			
Hidroxil-apatit 3	A	5	0,9891	22,8450	4,5690	101,86
	B	5	1,0291			
Hidroxil-apatit 4	A	5	1,0445	23,7517	4,7503	105,07
	B	5	1,0281			

4. táblázat: 25 mg apatittal történő feltérás

A hígítást úgy végeztem, hogy a II. tartományba essen a mérés. Látható, hogy jelentős változás figyelhető meg, a feltérési hatásfok 99% fölé emelkedett. Tehát elmondható, hogy a hidroxil-apatitot megfelelő visszanyeréssel sikerült feltérni. Tekintve, hogy egyszerre sok módosítást végeztem a feltéráson, így összehasonlításként megvizsgáltam, hogy a program mely részének módosítása hatott jobban a feltérásra. Illetve úgy döntöttem, hogy emellett emelek a hőmérsékleten, hiszen a hidroxil-apatitban kristályosan kötött szervesetlen foszfor található, amelynek felszabadításához nagy aktiválási energia szükséges. Megvizsgáltam, hogy érdemes-e gyorsabban és magasabb hőmérsékletre felfűteni a rendszert, vagy elegendő az előzőben bemutatott feltérési program. Ugyanakkor kíváncsi voltam, hogy ugyanez a hatásfok elérhető-e a kisebb koncentráció tartományban is, ezáltal a módszer még érzékenyebbé válna egy minta esetén a már kis mennyiségű foszfor-tartalomra. Az alábbi táblázatokban az első 3 minta ugyanazzal a feltérési programmal készült, mint az előzőekben leírtaknál. Ezt elneveztem P1 programnak. A második 3 minta programozásában viszont

módosítottam a teljesítményt, a felfűtési időt és a hőmérsékletet, így 1200 W-on, de már 100%-on, 130°C-ra fűti fel a rendszert 10 perc alatt, melyet P2 programnak neveztem el.

Az **5. táblázat** tartalmazza azokat az eredményeket, amikor az I. koncentráció tartományba hígítottam a mintákat, a **6. táblázat** pedig, amikor a II. koncentráció tartományba állítottam be a koncentrációkat.

Minta elnevezése		Bemért apatit mintában lévő foszfor mennyiség (mg)	Hígítás	Abszorbancia ($\lambda_2 = 670 \text{ nm}$)	Foszfor koncentráció (mg P/l)	Mintában lévő foszfor mennyisége (mg)	Visszanyerés (%)
VAK		-	25	0	-	-	-
Hidroxil-apatit 1 (P1)	A	4,4495	25	0,3715	19,0662	3,8132	85,70
	B		25	0,3068			
Hidroxil-apatit 2 (P1)	A	4,6110	25	0,3727	19,4288	3,8858	84,27
	B		25	0,3185			
Hidroxil-apatit 3 (P1)	A	4,4495	25	0,3709	19,2686	3,8537	86,61
	B		25	0,3146			
Hidroxil-apatit 1 (P2)	A	4,7007	25	0,3323	18,2230	3,6446	77,53
	B		25	0,316			
Hidroxil-apatit 2 (P2)	A	4,5751	25	0,3195	17,8266	3,5653	77,93
	B		25	0,3147			
Hidroxil-apatit 3 (P2)	A	4,6469	25	0,3097	17,8885	3,5777	76,99
	B		25	0,3267			

5. táblázat: P1 és P2 programmal feltárt minták eredménye, melyek koncentrációja az I. tartományra lett beállítva

Minta elnevezése		Bemért apatit mintában lévő foszfor mennyiség (mg)	Hígítás	Abszorbancia ($\lambda_2 = 670 \text{ nm}$)	Foszfor koncentráció (mg P/l)	Mintában lévő foszfor mennyisége (mg)	Visszanyerés (%)
VAK		-	5	0	-	-	-
Hidroxiapatit 1 (P1)	A	4,4495	5	0,9965	21,2090	4,2418	95,33
	B		5	1,0002			
Hidroxiapatit 2 (P1)	A	4,6110	5	1,0542	22,7625	4,5525	98,73
	B		5	1,0354			
Hidroxiapatit 3 (P1)	A	4,4495	5	1,0339	22,2742	4,4548	100,12
	B		5	1,0265			
Hidroxiapatit 1 (P2)	A	4,7007	5	1,0397	22,7742	4,5548	96,90
	B		5	1,0506			
Hidroxiapatit 2 (P2)	A	4,5751	5	1,0424	22,6304	4,5261	98,93
	B		5	1,0393			
Hidroxiapatit 3 (P2)	A	4,6469	5	1,0726	23,7709	4,7542	102,31
	B		5	1,0773			

6. táblázat: P1 és P2 programmal feltárt minták eredménye, melyek koncentrációja a II. tartományra lett beállítva

Nem azt az eredményt kaptam, amire számítottam. Az első esetben lényegesen rosszabb a feltárás hatásfoka, ugyanezek a feltárt apatit minták viszont a második esetben 95-102%-os visszanyerést produkálnak. A **4.1 fejezetben** bemutattam a hidroxil-apatit néhány jellemző tulajdonságát. (Emlékeztetőül: szemcseméret eloszlása 200 nm alatti) Ez azt jelenti, hogy a feltárást követő szűrés során átmosódhatott bizonyos mennyiségű apró részecske, amely a fotometriás méréseket zavarhatja, mivel a fénysugárba kerülve ezek szórják a fényt. Az ilyen problémák elkerülése érdekében érdemes lesz a további méréseknél nagy fordulatszámú centrifugálást alkalmazni az analízis előtt, ezáltal újra előtérbe kerül majd az I. tartomány hatásfokának újbóli vizsgálata.

Tehát levonható a következtetés, hogy jelen helyzetben a II. koncentráció tartományon való vizsgálódás eredményes volt, ezt referenciaként alkalmazhatjuk a további mérések esetén.

Annak érdekében, hogy véglegesen megállapíthassam, mekkora hatásfokkal vagyok képes az apatit mintát feltárni, nagyobb mennyiségű mérést végeztem, melyben 6 mintát tartam fel egyszerre. Ennek eredményeit a **7. táblázatban** foglaltam össze.

Minta elnevezése	Bemért apatit mintában lévő foszfor mennyiség (mg)	Hígítás	Abszorbancia ($\lambda_2 = 670 \text{ nm}$)	Foszfor koncentráció (mg P/l)	Mért foszfor mennyiség (mg)	Visszanyerés (%)
VAK	-	5	0	-	-	-
Hidroxil-apatit 1	A	5	0,8428	17,6579	4,4375	96,61
	B	5	0,8477	17,8421		
Hidroxil-apatit 2	A	5	0,8621	18,3835	4,5578	97,33
	B	5	0,8540	18,0789		
Hidroxil-apatit 3	A	5	0,8220	16,8759	4,2528	95,58
	B	5	0,8292	17,1466		
Hidroxil-apatit 4	A	5	0,8386	17,5000	4,4812	99,11
	B	5	0,8612	18,3496		
Hidroxil-apatit 5	A	5	0,8730	18,7932	4,7472	105,41
	B	5	0,8834	19,1842		

7. táblázat: Több apatit minta egyszerre történő feltárásának eredménye

Ez szintén 90% fölötti eredményeket hozott, egészen pontosan 95-105% között mozgott, így a feltárást jónak ítélt meg ahhoz, hogy a különböző modellalkotókat (kvarc és huminsav) apatithoz adva folytassam a mérési sort.

5.5 Hidroxil-apatit minta feltárása kvarc jelenlétében

Eleinte megpróbáltam nagyobb mennyiségben előállítani apatit-kvarc keveréket, azonban arról, hogy ezeket milyen mértékben sikerült homogenizálni, nem állt rendelkezésre adat, így feltárást végeztem úgy, hogy ismertem az elméleti foszfor-tartalmat, valamint az előbbieken bemutatásra került, hogy hány százalékos hatásfokkal lehet az apatit mintákat feltárni. A homogenitás megfigyelése érdekében két különböző összetételű keveréket állítottam elő. Az 1-es keverékbe 4,703 mg foszfor, a 2-es keverékbe pedig 30,466 mg foszfor került bemérésre 1 gramm mintára vonatkoztatva. A jelentkező változás egyedül a nem megfelelően homogenizált mintának köszönhető. Ezt a mérési sorozatot mutatja be a **8. táblázat**.

Minta elnevezése	Bemért apatit-kvarc mintában lévő foszfor mennyiség (mg)	Abszorbania ($\lambda_2 = 670 \text{ nm}$)	Foszfor koncentráció (mg P/l)	Mintában lévő foszfor mennyisége (mg)	Visszanyerés (%)
VAK1	-	0	-	-	-
VAK2	-				
A-K 1 (1-es keverékből)	0,1150	0,1541	0,3649	0,0730	63,49
A-K 2 (1-es keverékből)	0,1168	0,1872	0,4433	0,0887	75,92
A-K 3 (1-es keverékből)	0,1168	0,1963	0,4648	0,0930	79,61
A-K 1 (2-es keverékből)	0,7388	0,7518	2,2641	0,4528	61,29
A-K 2 (2-es keverékből)	0,7536	0,7648	2,3566	0,4713	62,54
A-K 3 (2-es keverékből)	0,7418	0,779	2,4577	0,4915	66,27

8. táblázat: Nagyobb mennyiségben előállított apatit-kvarc keverék homogenitásának vizsgálata (jelmagyarázat: „A-K” = apatit-kvarc keverék)

Látható, hogy a hatékonyság drasztikusan lecsökkent és elég nagy szórás mutatkozik az egyes minták között, ami a nem megfelelő foszfor-eloszlásnak köszönhető. Tehát a modell bemérését mintánként, külön-külön bemérő csónak segítségével kell megvalósítani. A következő táblázatban (**9. táblázat**) szintén a P1 és P2 programok összehasonlítása látható apatit-kvarc keverék esetén. Itt is két különböző összetételű keveréket igyekeztem vizsgálni. Ebben az esetben az 1-es keverék körülbelül 5 mg apatitot és 20 mg kvarcot, a 2-es keverék 20 mg apatitot és 5 mg kvarcot tartalmazott.

Minta elnevezése		Bemért apatit-kvarc mintában lévő foszfor mennyiség (mg)	Hígítás	Abszorbancia ($\lambda_2 = 670 \text{ nm}$)	Foszfor koncentráció (mg P/l)	Mintában lévő foszfor mennyisége (mg)	Visszanyerés (%)
VAK1		-	1	0	-	-	-
VAK1		-	5	0	-	-	-
A-K 1 (1-es összetétel, P1)	A	0,8253	1	0,9439	3,8709	0,7742	93,80
	B		1	0,9419			
A-K 2 (1-es összetétel, P1)	A	0,9150	1	1,0224	4,3823	0,8765	95,78
	B		1	1,0163			
A-K 1 (2-es összetétel, P1)	A	3,6422	5	0,8333	15,7742	3,1548	86,62
	B		5	0,8384			
A-K 2 (2-es összetétel, P1)	A	3,7857	5	0,889	17,5084	3,5017	92,50
	B		5	0,8864			
A-K 1 (1-es összetétel, P2)	A	0,8971	1	1,0321	4,4863	0,8973	100,02
	B		1	1,0377			
A-K 2 (1-es összetétel, P2)	A	0,8791	1	1,0462	4,5094	0,9019	102,59
	B		1	1,0305			
A-K 1 (2-es összetétel, P2)	A	3,5345	5	0,8211	15,4197	3,0839	87,25
	B		5	0,8294			
A-K 2 (2-es összetétel, P2)	A	3,6063	5	0,8826	17,1388	3,4278	95,05
	B		5	0,8707			

9. táblázat: Különböző összetételű apatit-kvarc keverékek feltárása P1 és P2 programmal
(jelmagyarázat: „A-K” = apatit-kvarc keverék)

Ebben az összehasonlításban is jól látható, hogy mennyire fontos a helyes programozás. A kvarc hozzáadásával, tekintve, hogy indifferens anyag, nem kellene semmilyen változást tapasztalni a feltárás hatékonyságában. Azonban mégis (bár nem jelentős mennyiségben) hatékonyságcsökkenést figyelhetünk meg. Látható, hogy az elfogadott program használatával is jelentkezik egy esetben csökkenés, azonban ez mérési hibának tekinthető.

Tehát összességében elmondható, hogy ugyan tapasztaltunk némi hatékonyságcsökkenést, azonban ez nem akkora, hogy komoly problémát okozzon, és feltehetőleg nem is a feltárási

program hatékonyságából származik, hanem a könnyen bevezethető mérési hibából. Így már a modellkísérletekkel tovább lehet lépni a humuszanyag hozzáadására.

5.6 Hidroxil-apatit minta feltárása humuszanyag hozzáadásával

Az előzőekben láttuk, hogy tiszta apatit, illetve apatit-kvarc keverék feltárását 95-105%-os hatékonysággal tudjuk elvégezni. Azért, hogy a környezeti minták foszfor-tartalmának meghatározásakor egyértelmű és jó módszert tudjunk alkalmazni, számolnunk kell a szervesanyag-tartalommal is. Mindezt két okból fontos szem előtt tartani: egyik ok – és ez a domináns –, hogy a szervesanyag-tartalom oxidálószer hatására bomlik, tehát annak oxidációja a bemért perszulfát-oldat mennyiségét fogyasztja, így nem tudunk elegendően nagy arányt tartani a foszfor-mennyiség oxidálásához. A másik figyelembe veendő ok, hogy a szerves anyag is tartalmazhat foszfort, még hozzá szervesen kötött foszfort. Tehát annak felszabadítása is szükséges ahhoz, hogy ténylegesen összes foszfor mennyiséget tudjunk meghatározni. A modellrendszerem esetében huminsav nátrium sójával dolgoztam, vagyis ennek az anyagnak szükséges a jellemzése a már említett két ok kiküszöbölésére. Még mielőtt jobban megvizsgáltam volna ennek a modellalkotónak a tulajdonságait, először különböző apatit-humuszanyag összetételű rendszerek esetén végeztem feltárást, melyet a **10. táblázat** mutat be.

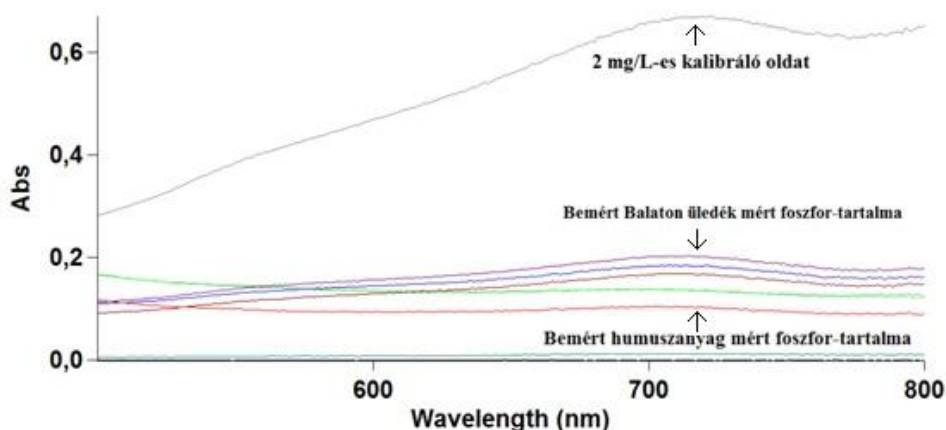
Minta elnevezése	Bemért apatit mintában lévő foszfor mennyiség (mg)	Bemért humusz-anyag (mg)	Hígítás	Abszorbancia ($\lambda_2 = 670 \text{ nm}$)	Foszfor koncentráció (mg P/l)	Mért foszfor mennyiség (mg)	Vissza-nyerés (%)
VAK	-	-	5	0	-	-	-
A-H 1	A	1,4	5	0,7736	13,6845	3,4553	84,47
	B		5	0,7807	13,9580		
A-H 2	A	1	5	0,7840	14,0851	3,5049	83,84
	B		5	0,7806	13,9542		
A-H 3	A	0,6	5	0,7762	13,7847	3,4418	86,02
	B		5	0,7753	13,7500		
A-H 4	A	2,4	5	0,8093	15,0597	3,7351	88,21
	B		5	0,8031	14,8209		
A-H 5	A	1,7	5	0,7450	12,5828	3,1303	77,89
	B		5	0,7418	12,4596		
A-H 6	A	2,9	5	0,7447	12,5713	3,2117	82,49
	B		5	0,7590	13,1221		

10. táblázat: Különböző apatit-humuszanyag keverékek feltárása P2 programmal

(jelmagyarázat: „A-H” = apatit-humuszanyag keverék)

A táblázatban szereplő mért foszfor mennyiséget – mivel ismereteink ebben a szakaszban még hiányosak – csak az apatitra vonatkoztatva határoztam meg. A táblázatban szereplő, különböző összetételű apatit-humuszanyag keverékek azt az eredményt, illetve hatást produkálták, amit előtte már vártunk, miszerint hatékonyságcsökkenés figyelhető meg. Mivel nem tudjuk, hogy a huminsav nátrium sója mekkora mennyiségű foszfort tartalmaz, ezért egyelőre feltételeztem, hogy a hatékonyságcsökkenés az oxidálószer mennyiségével változtatható. Ezért a módszerbe beépítettem egy feltárást megelőző lépést, a szervesanyag-tartalom előkezelését. A szerves anyag oxidálása végett 30%-os hidrogén-peroxidot adtam a rendszerhez, majd megvártam, amíg a reakció intenzitása csökken. Ekkor hozzáadtam a perszulfát-oldatot is, majd újra nyitott állapotban állni hagytam, mert a további oxidálószer hatására ismét – ugyan kevésbé intenzív – pezsgés volt megfigyelhető. Miután a pezsgés visszaszorult, már elegendőnek ítéltam az oxidáció lejátszódását ahhoz, hogy biztonságosan és megfelelő hatékonysággal feltárjam a mintákat. Ezt az előkezeléssel elvégzett feltárási módot a dolgozat leadásáig egyelőre huminsav nátrium sóján, Lónyay főcsatornából származó üledéken és Balaton üledéken alkalmaztam.

A feltárás során egyedül a Lónyay főcsatornából származó üledék esetén tudtam meghatározni a foszfor-tartalmat. Így a Lónyay főcsatorna üledékének fajlagos foszformennyisége 208 mg/g üledéknek adódott. A másik két minta esetében (**24. ábra**) a mért abszorbanca-értékek lényegesen a II. tartomány alatt helyezkedtek el.



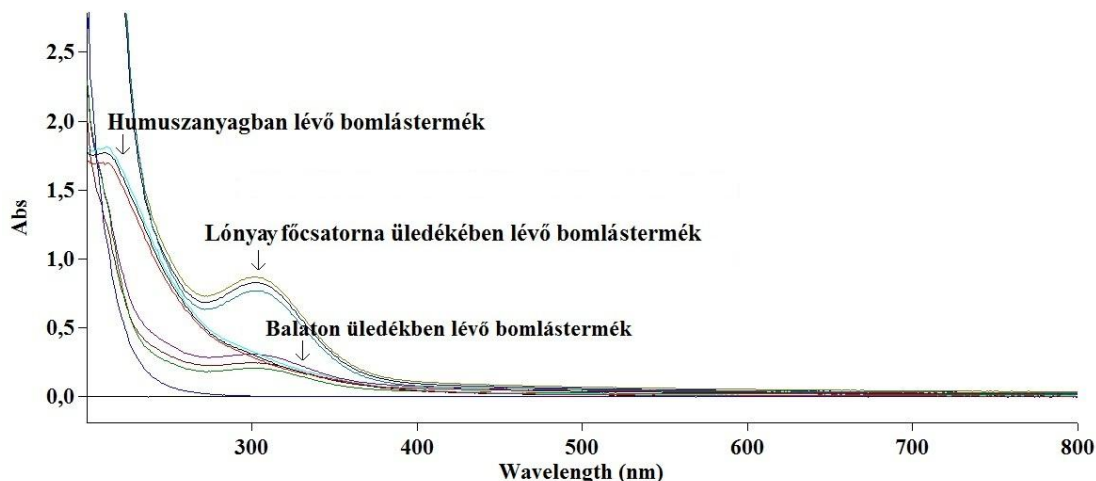
24. ábra: Balaton üledék és humuszanyag mért foszfor mennyisége

Látható, hogy a Balaton üledék esetében észlelhető a foszfor-tartalom, hiszen 700 nm körül már jól megfigyelhető a komplexre jellemző elnyelési csúcs. Amennyiben az I. koncentrációs tartományon is elvégezhető lenne az analízis megfelelő pontossággal, úgy a Balaton üledékben lévő foszfor-tartalom már mérhetővé válna 1 gramm minta esetén. Emiatt további mérések szükségesek. Az előzőekben említésre került, hogy a humuszanyag nem csak az oxidálószer fogyasztása, de az esetleges foszfor-tartalma miatt is befolyásolhatja a modellkísérleteket. Az ábrán jól látható, hogy az általam bemért 250 mg humuszanyag esetében sem volt detektálható foszfor mennyiség, így az előzőben prezentált mérés esetén, ahol körülbelül 1-2 mg humuszanyagot adtunk a rendszerhez, az összes foszfor mennyiségében nem ez okozott problémát. Ezáltal az apatit-humuszanyag keverék vizsgálatakor tapasztalt hatékonyságcsökkenést a humuszanyag esetén egyedül az oxidálószer fogyasztásával lehet magyarázni.

A feltárás azonban még így sem tekinthető jónak, mivel azt követően a visszamaradt oldatok igen zavarosak voltak. Ez azt jelenti, hogy a roncsolás befejeztével a minták még tartalmazznak szerves anyagot, tehát nem ment végbe teljesen az oxidáció. Emellett el kell mondani, hogy az oldat szűrését követően nagy mennyiségű csapadék maradt a szűrőpapíron. Az oldat pH-ját ellenőrizve kiderült, hogy savas tartományban ($\text{pH} < 3$ -nál) van, szemben a kezdeti erősen lúgoshoz képest. A humuszanyagok típusai közül a huminsav csak lúgos

közegben vízdoldható (modellalkotóként is a nátrium sóját használtuk), így a savas pH-nak köszönhetően kicsapódott, illetve a szűrőpapíron maradt.

Annak érdekében, hogy arányosítva meg tudjuk mondani, milyen mértékben maradt vissza szerves anyag, felvettem ezen minták spektrumát vak minta ellenében 200 és 800 nm közötti hullámhosszon, melyet az **25. ábra** mutat.



25. ábra: Visszamaradó szervesanyag-tartalom

Észrevettem, hogy a két különböző üledék esetében ugyanott, 300 nm-nél jelenik meg elnyelési csúcs, ebből arra következtettem, hogy a feltárás után visszamaradó bomlástermékek minőségileg hasonlóak. Azonban – mint az az ábrán is jól látható –, mennyiségileg eltérnek, és az azonos üledék minta esetén is jelentős szórás figyelhető meg. 250 és 400 nm közötti tartományon. A vakminta elnyelésétől eltérő abszorbancia-érték látszik, amely egyértelműen a szerves anyag jelenlétére utal, tehát a minták feltárása nem 100%-os.

A feltárt humuszanyag esetében a spektrum lefutása először nagyon hasonlított az üledékekre, azonban éppen 300 nm körül kiugrott az értéke. Így készítettem egy tízszeres hígítást a visszamaradt huminsav bomlási maradékának meghatározásához. Az ábrán egyértelműen látszik, hogy más összetételű a bomlási maradéka, sokkal nagyobb mennyiségben tartalmaz még oldható humuszanyagot. Ez is megerősíti azt, amit a szűrés során tapasztaltam.

6 Összefoglaló

Összefoglalásként elmondható, hogy a kísérleti munkámban vizsgált szilárd minták összes foszfor-tartalmának tanulmányozásához a fotometriás analízissel összekapcsolt mikrohullámú feltárás egy nagy hatékonyságú, viszonylag olcsó és könnyen kivitelezhető mérési módszernek bizonyult. A méréseim alapján megállapíthatom, hogy a kristályosan kötött foszfort (hidroxil-apatitot) kiemelkedően jó hatásfokkal (95-105%) sikerült meghatározni. Ahogy az várható volt, a hozzáadott kvarc nem nehezítette az apatit feltárását, azonban a szerves anyag (jelen esetben huminsav) jelentősen befolyásolja a mérés sikerességét. A feltárás hatékonyságát nagymértékben rontja a mintában lévő szerves anyag, mivel ennek oxidációja csökkenti a foszfor feltárására szánt oxidálószer mennyiségét.

További mérések szükségesek ahhoz, hogy különböző környezeti minták esetében is sikeresen elvégezhető legyen a feltárás és az analízis. Ezek kapcsán vizsgálni kell azt az oxidálószer mennyiséget, amivel a különböző szervesanyag-tartalmú minták oxidációja és a bennük lévő foszfor feltárása jó – az apatithoz hasonlóan közel 100%-os – hatásfokkal legyen kivitelezhető.

A különböző foszforformák meghatározásához érdemes továbbfejleszteni az analitikai módszer érzékenységét kisebb foszfor-koncentrációk közvetlen mérésének irányába, vagyis 0,1 és 1 mg P/L közötti tartományba. A fotometriás mérések során a nanorészecskék fényszórása miatt fellépő hibát különböző elválasztási technikák segítségével minimalizálni kell. Ennek megvalósítása például nagy fordulatszámú centrifugálással vagy membránszűrés alkalmazásával lehetséges, amelyek tesztelése is a további mérések tárgyát képezi.

Köszönetnyilvánítás

Külön szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, Dr. Szakácsné Dr. Földényi Ritának, a biztatásért, az átadott szakmai tudásért, a rengeteg tanácsért és a folyamatos fáradozásaiért.

Szeretnék köszönetet mondani Páromnak, Tóth Zoltánnak, amiért segített a mérések kivitelezésében és mellettem állt éjjel-nappal.

Emellett kiemelt köszönet illeti családomat, hogy a rossz idők ellenére is folyamatosan a támogatásukról biztosítottak.

Irodalomjegyzék

- [1] Boross László – Sajgó Mihály: A biokémia alapjai, Mezőgazda Kiadó, 1993.
- [2] Dr. Fülekgy György: Talajvédelem, talajtan, "Az anyag a HEFOP 3.3.1-P.-2004-0900152/1.0 téma keretében készült a Pannon Egyetemen."
- [3] Glindemann, D., Edwards, M., Liu, J. A., Kusch, P., 2005a. Phosphine in soils, sludges, biogases, and atmospheric implications – a review, Ecol. Eng. 24, 457-463.
- [4] Dr. Bodor Endre: Szervetlen kémia I., Pannon Egyetemi Kiadó, 1994.
- [5] Dr. Bodor Endre: Szervetlen kémia II., Pannon Egyetemi Kiadó, 1994.
- [6] Dr. Bodor Endre: Szervetlen kémia III., Pannon Egyetemi Kiadó, 1994.
- [7] Papp Sándor – Rolf Kümmel: Környezeti kémia, Veszprémi Egyetemi Kiadó, 2005. pp. 213-220. oldal
- [8] B. Ya. Spivakov, T. A. Maryutina és H. Muntau: Phosphorus Speciation in Water and Sediments, Pure Appl. Chem., Vol. 71, No. 11, pp. 2161±2176, Great Britain, IUPAC, 1999.
- [9] J. W. Mellor: A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry, Vol. 8., London
- [10] Stefanovits P.– Filep Gy.- Fülekgy Gy.: Talajtan, Mezőgazda Kiadó, 1999.
- [11] Üledék:
http://enfo.hu/mokka/db2/glossary.php?glossary=glossary&lang=hu&search_hun=on&show_hun, 2012. szeptember 10.
- [12] Gary M. Pierzynski (szerk.): Methods of Phosphorus Analysis for Soils, Sediments, Residuals, and Waters, Southern Cooperative Series Bulletin No. # 396, 2000.
- [13] Olsen, S.R., and L.E. Sommers. 1982. Phosphorus. pp. 403-430. In: A.L. Page. R.H. Miller, and D.R. Keeney (eds.), Methods of Soil Analysis. 2nd ed. Agronomy Series No.9, Part 2. Soil Science Society of America, Inc., Madison, WI.
- [14] Leo M. L. Nollet: Handbook of Water Analysis, CRC Press, New York, 2007.

- [15] S. E. Littau és W. G. Engelhart: Microwave Sample Preparation for Total Nitrogen and Phosphorus Determination, 32. Rocky Mountain Konferencia 1990. augusztus 1.
- [16] W. Maher, F. Krikowa, D. Wruck, H. Louie, T. Nguyen, W.Y. Huang: Determination of total phosphorus and nitrogen in turbid waters by oxidation with alkaline potassium peroxodisulfate and low pressure microwave digestion, autoclave heating or the use of closed vessels in a hot water bath: comparison with Kjeldahl digestion, *Analytica Chimica Acta* 463, pp. 283–293, 2002.
- [17] Marinela Colina, P.H.E. Gardiner: Simultaneous determination of total nitrogen, phosphorus and sulphur by means of microwave digestion and ion chromatography, *Journal of Chromatography A*, 847, pp. 285–290, 1999.
- [18] Galbács G. – Galbács Z. – Sipos P.: Műszeres analitikai kémiai gyakorlatok
- [19] Dávid Ádám Zoltán: Mikrohullámú és közeli infravörös elektromágneses sugárzás alkalmazása a korszerű gyógyszer technológiai eljárásokban és vizsgálatokban, Doktori (Ph.D.) értekezés, Budapest, 2006.
- [20] Mars5 mikrohullámú feltáró kezelési útmutató
- [21] Kristóf János: Kémiai Analízis II., Pannon Egyetemi Kiadó, 2000. pp. 56-68
- [22] Dr. Pokol György: Környezeti analitika, "Az anyag a HEFOP 3.3.1-P.-2004-0900152/1.0 téma keretében készült a Pannon Egyetemen."
- [23] Magyar Szabvány (MSZ 260/20-80): Szennyvizek vizsgálata, összes foszfor meghatározására
- [24] Magyar Szabvány (MSZ 448/18-77): Ivóvízvizsgálat, foszfát meghatározása
- [25] 4500-P Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 1999.
- [26] Philip A. Block, Richard A. Brown és David Robinson: Novel Activation Technologies for Sodium Persulfate *In Situ* Chemical Oxidation, Proceedings of the Fourth International Conference on the Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, 2004.

- [27] Dr. Jakab Györgyi, Váradi Anikó és Dr. Sohár István: Biokémiai gyakorlatok, Szent-Györgyi Albert Orvostudományi Egyetem Biokémia Intézet, Szeged, 1991.

Ábrajegyzék

1. ábra: Boross László – Sajgó Mihály: A biokémia alapjai, Mezőgazda Kiadó, 1993., pp. 132
2. ábra: <http://sl.wikipedia.org/wiki/Slika:Tetraphosphorus-gas-2D-dimensions.png>, 2012. szeptember 9.
3. ábra: <http://hu.wikipedia.org/w/index.php?title=F%C3%A1jl:PhosphComby.jpg&filetimestamp=20090711062356>, 2012. szeptember 15.
4. ábra: Papp Sándor – Rolf Kümmel: Környezeti kémia, Veszprémi Egyetemi Kiadó, 2005., pp. 216
5. ábra: Papp Sándor – Rolf Kümmel: Környezeti kémia, Veszprémi Egyetemi Kiadó, 2005., pp. 216
6. ábra: B. Ya. Spivakov, T. A. Maryutina és H. Muntau: Phosphorus Speciation in Water and Sediments, Pure Appl. Chem., Vol. 71, No. 11, pp. 2161±2176, Great Britain, IUPAC, 1999. ábra alapján
7. ábra: <http://asvanytan.nyf.hu/book/export/html/2>, 2012. szeptember 20.
8. ábra: Földtudományi ismeretek előadásanyag, Pósfai Mihály, Pannon Egyetem, 2012.
9. ábra: a) <http://www.johnbetts-fineminerals.com/jhbnyc/gifs/55640.htm>, b) <http://www.johnbetts-fineminerals.com/jhbnyc/gifs/52530.htm>, 2012. szeptember 20.
10. ábra: <http://www.origo.hu/tudomany/20071014-a-tisztasag-es-csillogas-jelkepe-a-kvarc.html>, 2012. szeptember 13.
11. ábra: a) http://vilagbiztonsag.hu/keptar/displayimage.php?album=107&pid=3775#top_display_media, b) http://vilagbiztonsag.hu/keptar/displayimage.php?album=107&pid=1841#top_display_media, 2012. október 3.

Mellékletek

1. melléklet: A feltáráshoz, az analízishez és a kalibrációhoz használt vegyszerek főbb tulajdonságai

	képlet	molekula- tömeg (g/mol)	forma	oldhatósága vízben 20 °C-on (g/L)
Nátrium-peroxo- diszulfát	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	238,11	fehér, kristályos por	545
Hidrogén- peroxid (30%-os)	H_2O_2	34,02	színtelen folyadék	elegyedő
Nátrium-hidroxid	NaOH	40	fehér granulátum	1260
Ammónium- heptamolibdenát- tetrahidrát	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	1235,86	fehér por	400
cc. Kénsav	H_2SO_4	98,07	színtelen folyadék	elegyedő
Aszkorbinsav	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	176,12	fehér, kristályos por	330
Kálium- antimonil-tartarát	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_7\text{SbK}$	324,86	fehér por	N.A.
Kálium- dihidrogén- foszfát	KH_2PO_4	136,09	fehér, kristályos por	222