

## OTKA ZÁRÓJELENTÉS

A pályázat címében és a Kutatási Szerződés munkatervében kitűzött céloknak megfelelően nyomelem-analitikai és nyomelem-speciációs módszereket dolgoztunk ki biológiai, humánbiológiai és környezeti minták elemzésére kromatográfiás, kapilláris elektroforetikus és termokémiai elvek felhasználásával és alkalmazásával. Az ismertetésre kerülő módszerek első csoportja a speciációs analitikai módszerek teljesítőképességének növelését a mintabeviteli módszerek hatásfokának javításával biztosítja. A kidolgozott módszerek egy jelentős csoportját képezik azok a gyors, viszonylag olcsó krómspeciációs módszerek, melyek nagy érzékenységüket a grafitkemencés atomabszorpciós spektrometriás detektálásnak köszönhetik. Külön ígéretesnek tekinthető a kidolgozott termospektrometriás módszer, amely új területet nyit meg mind a termoanalitika, mind a speciációs analitika, mind pedig az anyagtudomány területén. A természetes minták köre, amelyre a kidolgozott módszereket alkalmaztuk felszíni és ivóvizek, szálló és ülepedő porok, nyál, vérszérum és élelmiszer.

### Eltérés az eredeti Munkatervtől

Eredetileg a Kutatási Megbízási Szerződés kutatási tervében egyéb speciációs analitikai technikák mellett szerepeltettük a field-flow fractionation (FFF) kromatográfia kidolgozását, bevezetését is. Ezekhez a tervekhez szakcikket, műszaki leírásokat és a módszer feltalálójának legfrissebb szakkönyvét is beszereztük. A hő-, elektromos-, mágneses és/vagy termikus gradiensek biztosításához szükséges fracionáló cellák és kapcsolódó alkatrészek legyártása a korlátozott anyagi keret miatt csak úgy lehetett volna megvalósítható, ha azt a tanszék mechanikai műhelyében, a tanszék igen nagy tapasztalatú műhelyvezetőjének (Maglóczki Lászlónak) a közreműködésével készítettük volna el. Maglóczki László hirtelen bekövetkezett halála, majd a mechanikai műhely teljes felszámolása miatt az erre az addig reális alapra épített terv nem valósulhatott meg. Az említett eszközök magas piaci ára és a Kutatási Szerződés megkötése óta történt pályázati keretelvonások miatt is lehetetlen volt a módszer bevezetése. Ez a terv, amelynek a bevezetése első lett volna Magyarországon, csak egy további pályázat keretében valósulhat meg. Mindenesetre figyelmeztető az eset, hogy olyan kutatóhelyeken, ahol analitikai módszerfejlesztő kutatások folynak, mekkora gondot okoz a mechanikai és elektromos műhelyek felszámolása, melyek hiányában a legkisebb kivitelezési feladatok megrendelése is nagyságrendekkel nagyobb összegeket emésztenek fel, és olykor teljesen megbénítanak bizonyos kutatás-fejlesztési irányokat.

A szűkülő pályázati keret és a dologi eszközök, vegyszerek növekvő árai miatt, ahhoz, hogy a tervek megvalósulhassanak, az utóbbi években a személyi juttatások keretét is dologi eszközbeszerzésre fordítottuk.

A szűkülő anyagi keretek miatt a field-flow fractionation (FFF) kromatográfia helyett speciációs analitikai kutatásainkat ezért olyan irányba módosítottuk, amelynek a célja nagy kimutatási képességű, nagyérzékenységű, olcsó, gyors, a gyakorlatban könnyen bevezethető speciációs módszerek kidolgozása volt. Ez elsősorban a könnyen, olcsón kivitelezhető folyadék-folyadék extrakciós és dúsító módszereket jelentett, amelyeket az egyik legnagyobb analitikai érzékenységű módszerrel a grafitkemencés atomabszorpciós spektrometriás (GFAAS) módszerrel kapcsoltunk össze.

## **A KIDOLGOZOTT ÉS ALKALMAZOTT ANALITIKAI MÓDSZEREK ISMERTETÉSE**

Az egyes módszereket és eredményeket az alábbi sorrendben mutatjuk be.

- 1.** A 100%-os mintabevitelrel működő atomspektrometriás módszer optimalizálása speciációs analitikai célokra.
- 2.** A termospray lángkemencés (TSFF) és a folyadéksugár bevezetéses (BIFF) lángkemencés atomabszorpciós módszerek fejlesztése
- 3.** Króm(III) és króm(VI) elválasztása és detektálása ETV-FAAS módszerrel
- 4.** Nitrát és nitrit elválasztása és meghatározása kapilláris elektroforézis módszerrel
- 5.** Cr(III) és Cr(VI) extrakciós elválasztása és GFAAS meghatározása ivóvízben
- 6.** Króm(VI) extrakciós elválasztása , dúsítása aliquat-336 segítségével és meghatározása GFAAS módszerrel
- 7.** Extrakciós módszer kidolgozása tetrabutil-ammónium-bromid komplexképzővel vízminták krómspeciációs elemzésére
- 8.** Króm(VI) extrakciós elválasztása, dúsítása dimetil-indokarbocianin (DIC) és dimetil-indodikarbocianin (DIDC) segítségével és a krómtartalom meghatározása GFAAS módszerrel
- 9.** Folyadék-folyadék extrakciós módszerek kidolgozása arzénformák elválasztására és GFAAS elemzésére
- 10.** Termospektrometriás módszer kidolgozása és alkalmazása
- 11.** Elválasztott terű háromrészes égő
- 12.** Átvilágítható csökemence
- 13.** Száraz aeroszolok képződésének törvényszerűségei
- 14.** Savnyomok meghatározása AAS módszerrel
- 15.** Új vegyület felfedezése termospektrometriás módszerrel
- 16.** Króm(III)—króm(VI) termikus átalakulásának vizsgálata kenyérben
- 17.** Nikkel és homocisztein meghatározása hemodializált betegek vérében
- 18.** Vércsérum speciációs analitikai vizsgálata

## 19. Városi porminták analitikai vizsgálata

## 20. Diszkriminancia analízis alkalmazása porminták biomonitöring vizsgálatánál

### 1. A 100%-os mintabevitelrel működő atomspektrometriás módszer optimalizálása speciációs analitikai célokra.

A pályázat keretében egy új mintabeviteli módszert dolgoztunk ki, amely 100%-os mintabevitelrel biztosítja az atomabszorpciós és atomemissziós spektrometria számára. A módszer lényege, hogy a hidraulikus nagynyomású porlasztófejet úgy helyeztük el egy Meker-égő belsejében, hogy a gyémánt lyukon kilépő folyadék szál az égőfej középső lyukán haladjon át és jusson az acetilén-levegő lángba. A lángtérben a folyadékszál útjába helyezett kerámiarúdon történő ütközés biztosítja a folyadék nedves aeroszollá történő folyamatos átalakulását, amely a nagyhőmérsékletű térben azonnal végighalad az alapállapotú és gerjesztett atomokig tartó atomizációs folyamatokon. A hagyományos lángfolyamatokhoz képest ezzel a megoldással egy különleges effektus járul hozzá a minta atomizálódásához. A folyadék porlasztását biztosító kerámiarúd a lángban fehéren izzik. Ezért a rúdhoz érkező folyadéknyaláb diszpergálódásához hozzájárul az ilyen esetekben fellépő Leidenfrost-hatás. Ennek a hatásnak meghatározó szerepe van a mintaoldat gyors és hatékony atomizálásában. Összehasonlító vizsgálatokkal állapítottuk meg, hogy annak ellenére, hogy a minta atomizációja a láng reakciózónája fölött zajlik, az atomizáció hatásfoka nem rosszabb és nem lassúbb, mint a hagyományos mintabevitel esetén. A fentiekben ismertetett elrendezés mellett vizsgáltuk a különböző elemek atomizációját, a kísérő anyagok zavaró hatását illetve a keletkező atomok térbeli eloszlását a láng keresztmetszete és magassága mentén a mintabevitel sebességének függvényében. A túl nagy (2,5-4 ml/min) mintabeviteli sebesség két okból hátrányos. Nagy folyadékáram hatására lehűl az izzó kerámiarúdon nem lép fel a Leidenfrost-hatás, másrészt a nedves aeroszol egy része kihullik a lángtérből. A kis (0,5-1,0 ml/min) mintabeviteli sebesség ugyanakkor igen előnyös a HPLC-vel kapcsolt speciációs analitikai vizsgálatoknál, mert ilyen folyadékáramnál biztosítható a kromatográfiás oszlopon az elemformák hatékony elválasztása. A kidolgozott módszerrel króm(III) és króm(VI) on-line speciációs elemzését végeztük C18 fordított fázisú kromatográfiás oszlopon. Az analitikai jelek a hagyományos pneumatikus mintabevitelhez képest egy nagyságrenddel javultak.

### 2. A termospray lángkemencés (TSFF) és a folyadéksugár bevezetéses (BIFF) lángkemencés atomabszorpciós módszerek fejlesztése

Módszereket dolgoztunk ki metilhigany(II) és a szervetlen higany(II) fordított fázisú kromatográfiás oszlopon, illetve szilárdfázisú extrakciós oszlopon (SPE cartridge) való elválasztására és dúsítására. Az elválasztást/dúsítást komplexképző vagy más szeparációs adalék nélkül végeztük el. 50 µL térfogatú mintaoldat kromatográfiás oszlopon történő dúsításával a vizsgált specieszerekre 45-50-szeres dúsítási faktort értünk el. A kromatográfiás dúsító/elválasztó rendszert on-line összekapcsoltuk a hagyományos FAAS, illetve a TSFF-AAS rendszerrel. Megállapítottuk, hogy az elúciónál használt acetonitril kedvezően hatott a lángkemencében kialakuló atomizációs körülményekre. Az 50 µL térfogatú mintaoldatok kombinált HPLC-TSFF/AAS rendszerben való elemzésekor a metilhiganyra és a szervetlen higanyra 1,3 µg/mL, illetve 4,2 µg/mL kimutatási határokat értünk el.

A termospray lángkemencés (TSFF) és a folyadéksugár bevezetéses (BIFF) lángkemencés atomabszorpciós módszereket továbbfejlesztettük és optimáltuk kromatográfiai technikákkal való összekapcsolás céljából. Egy automata mintaadagolót (Contiflo) átalakítottunk a lángkemencés AAS technika automatizálása érdekében. A korábban használt fém termospray kapillárisok helyett egy 0,5 mm belső átmérőjű, nagy tisztaságú kerámiakapillárist alkalmaztunk. Egy speciális (Micropart) fúvóka bevezetésével olyan BIFF-AAS rendszert állítottunk össze, melynél a folyadéksugár előállítását 1 bar-nál kisebb nyomással is el tudtuk érni, így a korábban használt nagynyomású pumpák helyett, egy standard perisztaltikus pumpát is alkalmazhattunk automata mintaadagolóval.

A korábban ismertetett BIFF-AAS technikánál a folyadéksugár ütköztetési porlasztás a lángkemence belső 1000°C-os hőmérsékletű terében kombinálódik a keletkező aeroszol azonnali, gyors, spontán elpárolgásával. Ily módon a folyadékminát 100%-os határfokkal lehet gőzzé alakítani az atomizáló térben. Ezt az új mechanizmusú mintabeviteli eljárást folyadéksugár ütköztetési elpárologtatásnak (jet impact vaporization, JIV) neveztük el. Megállapítottuk, hogy mivel a lángkemence belső felületének hőmérséklete messze az oldószerek Leidenfrost pontja felett van, a kezdetben keletkező aeroszolcseppek visszaverődnek az izzó falról, így nem okozhatnak jelentős, kedvezőtlen memóriahatást. (Leidenfrost jelenség).

### **3. Króm(III) és króm(VI) elválasztása és detektálása ETV-FAAS módszerrel**

Munkánk során a Cr(III) és a Cr(VI) *in situ* termikus elválasztását és detektálását hajtottuk végre elektrotermikus elpárologtatóhoz kapcsolt lángatomabszorpciós (ETV-FAAS) rendszer segítségével. A módszer alapja, hogy a két krómforma különböző komplexképző tulajdonsággal rendelkezik. Megfelelő körülmények között a Cr(III) a 2-theonil-trifluoroacetilacetonáttal (TTA), illékony komplexet képez, míg a Cr(VI)-tal nem képződik komplex. Így utóbbi krómforma illékonyága nem változik. Ezáltal, elektrotermikus elpárologtatással megvalósítható a krómformák egymástól való elválasztása és lángatomabszorpciós spektrometriás módszerrel (acetilén/levegő lángban) való detektálása. Az elektrotermikus elpárologtatás hamvasztási programja alatt távozik a Cr(III)-TTA komplex a grafitcsőből, a Cr(VI) ugyanakkor az atomizációs program során kerül a lángba. Eredményként egy két csúcsból álló „termogramot” kapunk, ahol az első csúcs a Cr(III)-ra, míg a második a Cr(VI)-ra vonatkozik, melyek csúcsmagasságából vagy görbe alatti területéből meghatározható az egyes krómformák koncentrációja a mintában.

A módszer kidolgozása során meghatároztuk a Cr(III)-TTA komplex képzésének optimális körülményeit (pH, komplex koncentráció, hőmérséklet, oldószerek és a komplex létrehozásához szükséges időtartamot), optimáltuk az ETV fűtési programját, gázáramait és a becseppentett minta térfogatát, valamint az FAAS működési paramétereit. Az ETV és a FAAS összekötéséhez házilag gyártott interfészt használtunk. Az egyes krómformák megbízható meghatározásához elengedhetetlen volt a PdCl<sub>2</sub> mátrixmódosító alkalmazása. Ezzel a módszerrel minta egy lépésben történő elemzésével kaphatunk információt a Cr(III)- illetve Cr(VI)-tartalmáról. A módszer teljesítőképessége nagymértékben javítható, ha ETV-FAAS, helyett ETV-IPC-MS-t alkalmazunk.

Elsősorban ivóvízben található néhány elem zavaró hatását vizsgáltuk meg. A kidolgozott módszert természetes vízminták Cr(III)- és Cr(VI)-tartalmának meghatározására alkalmaztuk.

#### **4. Nitrát és nitrit elválasztása és meghatározása kapilláris elektroforézis módszerrel**

Munkánk során egy olyan gyors kapilláris zónaelektroforézis (CZE) módszert dolgoztunk ki, mellyel a közvetlenül a kapillárisba injektálható nyál nitrit és nitrát tartalma határozható meg. A nitrit és nitrát vizsgálata azért fontos, mert a különböző humánbiológiai minták nitrit/nitrát tartalma különböző betegségekre, egészségügyi állapotra utalhat. A legtöbb publikált elektroforetikus módszerrel ellentétben nem alkalmaztunk elektroozmotikus áramlást (EOF) módosító adalékot és indirekt UV detektálást. Mivel nagyon gyors anionokat vizsgáltunk, ezért anódirányú detektálást alkalmaztunk, így ezek az anionok a katódirányú EOF ellenében haladnak a detektor felé. Az EOF sebességének változtatása leghatékonyabban a puffer pH-jának változtatásával érhető el, de a pH emellett a nitrit protonálódási folyamataira is hatással van, így befolyásolja annak elektroforetikus mozgékonyágát is. Mivel célunk a minél kisebb analízisidő és minél nagyobb felbontás elérése, 6,8 pH-jú elektrolit alkalmazása tűnt optimálisnak.

A nitrit és nitrát meghatározása során UV spektrofotometriás detektálást alkalmaztunk. A nitrit és nitrát meghatározását megkönnyíti, hogy 190 és 225 nm között mindkettőnek jó elnyelése van, ugyanakkor az olyan zavaró anionnak, mint a klorid, 200 nm felett nincs elnyelése. A nitrit és nitrát kimutatási határai 0,14 és 0,21 µg/mL-nek adódtak, a migrációs idők precizitása 1 RSD % alatti, míg a jelterület szórása 2 RSD % alatt volt. A jelterület és a koncentráció között 1 g/mL között lineáris a kapcsolat. A módszer optimalizálását követően humán nyálminták elemzését végeztük el. A nitrit és nitrát mennyisége a mintavételezett nyálmintákban időben egyre kisebb. A nitrát mennyisége gyorsabban csökken, mint a nitrité, mivel a nyálban élő baktériumok a nitrátot nitritté redukálják. Kb. 90 perccel a mintavétel után a nitrit és nitrát jele teljesen eltűnik, míg a módszerünkkel szintén meghatározható, és a nyálban viszonylag nagy mennyiségben megtalálható tiocianát jele nem változik. A mintavételezést követően a nyálmintákhoz azonnal NaOH-t adtunk és a mérésig hűtőben tároltuk, hogy a nyálban élő baktériumokat elpusztítsuk, és a nitrit/nitrát mennyiségét megőrizzük.

A kidolgozott módszerrel különböző betegektől, dohányos és nem dohányos személyektől a szájüreg különböző helyeiről, illetve nyálmirigyekből (pl. a Wharton-vezetékéből, illetve a Stenon-vezetékéből) vett mintákat elemeztük, ily módon a kapilláris elektroforézist nyálminták orvosdiagnosztikai vizsgálatára tettük alkalmassá.

#### **5. Cr(III) és Cr(VI) extrakciós elválasztása és GFAAS meghatározása ivóvízben**

Savas közegben és klorid ionok jelenlétében a 2-[2-(4-methoxy-phenylamino)-vinyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indolium lúgos színezék komplexet képez a Cr(VI)-al. A kialakult komplexet extrakciónak vetettük alá, extraháló szerként toluolt használtunk. A munka során a Cr(VI) komplex szeparálásának körülményeit tanulmányoztuk. Meghatároztuk a Cr(VI) komplex szerves fázisba való toluolos extrakciója optimális körülményeit (pH, klorid koncentráció és a színezék koncentrációja). A krómtartalmat grafitküvettes atomabszorpciós spektrométerrel határoztuk meg.

A másik módszer során a Cr(VI) hidrogén-peroxid hatására diperoxo-króm keletkezik, mely etil-acetáttal komplexvegyületet képez, míg a Cr(III) változatlan formában marad jelen a

vizes fázisban. Ezáltal a Cr(VI) a vizes fázisból kivonható. A munkánk során meghatároztuk a Cr(III)-Cr(VI) elválasztás optimális körülményeit (pH, hőmérséklet etil-acetát- peroxid mennyisége), valamint az etilacetátos fázis króm tartalmát, grafitküvettes atomabszorpciós spektrométerrel. Ezzel az elválasztási módszerrel megoldható a minta Cr(VI) tartalmának dúsítása. Vizsgálat alá került néhány, többnyire ivóvízben található, esetleges zavaró elem is. A kidolgozott módszert hexavalens krómmal adalékolt ivóvízből való Cr(VI) meghatározására alkalmaztuk. A módszer kimutatási határa 0,15 µg/L Cr(VI) és precizitása jobb, mint (RSD) 3%.

## **6. Króm(VI) extrakciós elválasztása , dúsítása aliquat-336 segítségével és meghatározása GFAAS módszerrel**

A Cr(III) és Cr(VI) elválasztását hosszú láncú kvaterner ammónium só segítségével, folyadék-folyadék extrakcióval végeztük, grafitkemencés atomabszorpciós spektrometriás módszerrel detektálva a króm koncentrációt.

Komplekképzőként metil-tridecil-ammónium-kloridot (aliquat-336) használtunk. A szerves oldószerek közül a kloroformot választottuk. A módszer alapja, hogy a Cr(VI) ionpár-komplexet képez az aliquattal, és átrázható szerves fázisba, míg a Cr(III) a Cr(VI)-ra optimált körülmények között nem képez az aliquattal ionpár-komplexet. Összerázás és a fázisok szétválasztása után a vizes és a kloroformos fázist GFAAS módszerrel vizsgáltuk.

Miután megbizonyosodtunk a módszer hatékonyságáról, meghatároztuk a Cr(VI)-aliquat komplex optimális képződési körülményeit: pH hatásának a vizsgálata, a komplex létrehozásához szükséges időtartam, a komplekképző legkisebb koncentrációja, dúsítás és hatékonyság. Az extrakciós folyamat mechanizmusát FAAS készülékkel (acetilén\levegő láng) összekapcsolt folyamatos extraháló berendezéssel határoztuk meg. Vizsgáltuk a zavaró ionok hatását a komplekképződésre. Azt tapasztaltuk, hogy a molibdenát már kis koncentrációban is befolyásolja a mérési eredményeket, míg a nitrát ion csak nagy feleslegben hat a folyamatokra.

Megvizsgáltuk néhány természetes vízminta Cr(VI) tartalmát és házilag készült standard oldattal validáltuk a módszert.

## **7. Extrakciós módszer kidolgozása tetrabutil-ammónium-bromid komplekképzővel vízminták krómspeciációs elemzésére**

A kidolgozott módszer lényege, hogy a Cr(VI) ion-pár komplex vegyületet képez a tetrabutil-ammónium-bromiddal (TBA-Br). Ez a vegyület vízben igen rosszul, míg izobutil-metil-etonban jól oldódik. Az extrakció után a szerves fázisba kerülő Cr(VI)-TBA komplexet GFAAS módszerrel detektáltuk. A vizes fázisban maradó Cr(III)-at, valamint a minta teljes krómtartalmát szintén GFAAS módszerrel határoztuk meg.

Meghatároztuk az extrakció optimális körülményeit: a kénsav koncentrációját; a pH-t, a komplekképző koncentrációját, a hőmérsékletet, az extrakció időtartamát, valamint a komplekképző stabilitását. Ezek után megvizsgáltuk a zavaró ionok hatását az extrakcióra és megállapítottuk azt, hogy az alábbi ionok: Cr(III), Mn(II), Fe(III), Al, Mg, Pb, Cd, Hg(II), Cu 1000:1-hez arányban sincsenek zavaró hatással a Cr(VI) meghatározására.

Az ismertetett módszert sikeresen alkalmaztuk vízminták (felszíni és felszín alatti vizek) Cr(VI) tartalmának grafitkemencés atomabszorpciós módszerrel való meghatározására. A módszer kiválóan használható króm(VI)-forma extrakciós elválasztására és dúsítására. A

munkánk során felvett kalibrációs görbe 0-15  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  tartományban lineáris volt. A kialakult komplex abszorbanciája 24 órás időtartamban jelentősen nem változott, a hőmérséklet nincs hatással a komplex képződésére. Az általunk vizsgált zavaró ionok sincsenek hatással a Cr(VI) meghatározásra. A kidolgozott módszert házilag előállított referencia anyaggal érvényesítettük (validáltuk).

## **8. Króm(VI) extrakciós elválasztása, dúsítása dimetil-indokarbocianin (DIC) és dimetil-indodikarbocianin (DIDC) segítségével és a krómtartalom meghatározása GFAAS módszerrel**

Klorid ionok jelenlétében a Cr(VI) ion-asszociátum képződésének és elválasztásának körülményeit vizsgáltuk szimmetrikus cianid színezékekkel (dimetil-indokarbocianin – DIC, dimetil-indodikarbocianin – DIDC), amelynek az általános képlete a  $[\text{Y}-(\text{CH}_2\text{CH})_n-\text{CH}_2\text{Y}]^+\text{Cl}^-$ . Előző munkák alapján megállapítottuk, hogy a vizsgált színezék széles savas pH tartományban egytöltésű anionként van jelen. A munkánk célja az eredetileg Cr(VI) komplexbe vitelére és elválasztására kidolgozott spektrofotometriás módszer grafitküvettes atomabszorpciós spektrometriára történő átültetése.

Az extrakciót szobahőmérsékleten végeztük. A vizes fázis térfogata (kivéve a dúsítási vizsgálatokat) 5 mL volt. A kémcsövekben a Cr(VI)-hoz adagoltuk a reagensek (klorid ionok, kénsav, színezék) optimált koncentrációjának megfelelő térfogatokat, majd az oldatot nagy tisztaságú ioncserélt vízzel feltöltöttük 5 mL-re. Ehhez adtuk hozzá az 5 mL szerves fázist. Ezután az oldatot 1 perces extrakciónak vetettük alá. Extraháló közegként több szerves oldószert is kipróbáltunk. Ezek közül a toluol bizonyult a leghatásosabbnak. A két fázis szétválása után a szerves fázis krómtartalmát grafitkemencés atomabszorpciós spektrometriás (GFAAS) módszerrel határoztuk meg.

Az említett színezékeket - a fenti módszerrel - sikeresen tudtuk alkalmazni króm(VI) GFAAS módszerrel való meghatározására. A módszer egyszerű és igen érzékeny. A felvett kalibrációs görbék a 0-10  $\text{ng}/\text{mL}$  tartományban lineárisak voltak. A kialakult komplexek stabilitási vizsgálata alapján 2 órán keresztül nem változott az abszorbancia. Az extrakció számára a szobahőmérséklet volt optimális. A hűtés nem volt hatással a reakcióra, míg a hőmérséklet növelése (50 °C-ig) a komplex bomlásához vezetett. Megvizsgáltuk több ion zavaró hatását is. A kidolgozott módszereket házilag előállított standard referencia anyaggal validáltuk.

## **9. Folyadék-folyadék extrakciós módszerek kidolgozása arzénformák elválasztására és GFAAS elemzésére**

Az európai jogharmonizáció következtében hazánkban a korábbi 50  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ -ről 10  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ -re korlátozták az ivóvizekben elfogadható arzén koncentrációját. A mélységi vizekre jellemző környezetben az arzén döntő mennyiségben szervesetlen arzénessav és arzénsav formákban van jelen. A toxicitást tekintve az As(III) lényegesen mérgezőbb, mint a kisebb mennyiségben előforduló As(V). Különösen fontos az egyes arzénformák ismerete az ivóvíztisztítási technológiák alkalmazásakor. Ezért tulajdonítunk fontos szerepet az egyes arzénformák speciációs analízisének.

Munkánk során egyszerűen kivitelezhető és olcsó folyadék-folyadék extrakciós elválasztási módszert dolgoztunk ki a grafitkemencés atomabszorpciós (GFAAS) detektálási technikához. A kidolgozott módszerünk olcsósága mellett könnyen megvalósítható az As(III) és As(V) formák elválasztása és dúsítása is.

A módszer lényege, hogy a különböző kvaterner ammónium sók megfelelő körülmények között (pH, hőmérséklet, extrakciós idő, stb.) ion-pár komplexet képeznek az egyes arzénformákkal. Az így képzett komplex vegyületek vízben oldhatatlanok, szerves oldószerekben viszont jól oldódnak. Ezáltal megvalósítható az egyes arzénformák szelektív elválasztása. A fázis-szeparáció után a szerves és szervesetlen fázis arzénkoncentrációját meghatározva következtethetünk a mintában jelenlévő arzénformák koncentrációjára.

A módszer kidolgozása során meghatároztuk az extrakció optimális körülményeit, valamint az elválasztás hatásfokát, a kidolgozott módszer szelektivitását, zavartűrését, illetve kimutatási határát. A kidolgozott módszert hazánk arzénrel legszennyezettebbnek számító területeiről (Berettyó-Körös-vidék, Körös-Maros-köze, Hajdúság, Dél-Nyírség) vett mintákkal teszteltük.

A vizsgálatokhoz e területek talaj-, réteg-, és ivóvizeit használtuk fel.

## 10. Termospektrometriás módszer kidolgozása és alkalmazásai

A műszeres analitikában jól ismert, hagyományos termoanalitikai módszerek általában adott anyagú (platina, kerámia stb.) makroszkópikus (100-1000 mg) tömegű szilárd minta 20 és 1000 °C közötti hőfoktartományban végzett szabályzott hevítése során bekövetkező tömeg és entalpiaváltozások alapján következtetnek a minta összetételére (minőségére, mennyiségére). Egy minta elemzési ideje másfél – két óra.

A hagyományos termoderivatográfiai módszerektől eltérően a kidolgozásra került új módszerrel a termikus folyamatokat nem a tömegcsökkenés és az entalpia-változás alapján követjük, hanem adott hőmérséklet-eloszlású térben áramló anyag stacionárius áramlási útvonala mentén a szilárd fázis eltűnését, a molekulagözök abszorpcióját, emisszióját, az alapállapotú és gerjesztett atomok, ionok megjelenését rögzítjük.

A termospektrometria lényege, hogy a vizsgálandó mintát (szilárd anyagot, oldatot) homodiszperz száraz illetve nedves aeroszollá alakítjuk és e szolok vékony nyalábját adott sebességgel egy meghatározott hőmérséklet-eloszlású térben függőlegesen vezetjük keresztül és spektrometriás módszerekkel az észlelési magasság mentén követjük a termikus átalakulási folyamatokat: beszáradást, elpárolgást szublimációt, molekulák keletkezését, gerjesztődését, elbomlását atomokká, az atomok gerjesztődését, ionizációját és az ionok gerjesztődését. E folyamatok iránya, mechanizmusa, lejátszódásának mértéke, sebessége adott spektrális módszerrel követve meghatározott észlelési magasságokban következnek be. Az adott vegyület különböző bomlási lépései különböző észlelési magasságokban jelentkeznek és ezek a magasságok vegyületenként mások és mások. Az észlelési magasságokban mutatkozó különbségek adják a minőségi (egyben a speciációs analízis) lehetőségét. Az adott helyen a spektrális változások (abszorpció, emisszió) mértéke pedig a mennyiségi elemzés alapja. A módszer elsősorban szervesetlen vegyületek, fémkomplexek, elemorganikus vegyületek, fémeket kémiaiilag kötő szerves anyagok vizsgálatára alkalmas.

A hagyományos termoderivatográfiai módszerekkel összevetve a termospektrometria újszerűségét az alábbiakban lehet összefoglalni.

1. A folyamatokat nem tömegméréssel hanem nagyérzékenységű optikai módszerekkel követjük.
2. Nyomnyi mennyiségű, mikrogramm-nanogramm tömegű minták vizsgálhatók.
3. A kis mintatömegnek kicsi a hőkapacitása. Ez lehetővé teszi a termikus folyamatok pillanatszerű követését.



4. A termikus folyamatokat a korábbiaknál jóval szélesebb (20 - 2000 °C) hőmérséklet-tartományban lehet követni. Ezért az anyagátalakulások végigkövethetők a szilárd fázistól egészen a gerjesztett ionokig.
5. Nincs a mintatartó edénytől származó falhatás
6. A kívánt hőmérséklettartomány tetszőleges kiválasztása
7. A gázatmoszféra összetételének változtathatósága
8. A minta stacionárius és impulzus bevitelének lehetősége
9. A bevitt mintakomponensek arányának folyamatos változtathatósága adott függvény szerint folyamatos titrálással
10. Oldatminták közvetlen termikus elemzési lehetősége
11. Gáz, folyékony és szilárd minták közvetlen elemzési lehetősége
12. A minta sebességének, tartózkodási idejének tetszőleges változtatása
13. A minta koncentrációjának, tömegének tetszőleges változtatása
14. Adott hőmérsékleten képződő anyag, vegyület, preparálása, gyűjtése
15. Új nagyhőmérsékleten képződő vegyületek előállítás

A fentebb ismertetett termospektrometriás elvek technikai megvalósításához két berendezés került kidolgozásra:

1. Elválasztott terű háromrészes égő
2. Függőleges tengelye mentén keskeny fénynyalábbal átvilágítható csökemence

## **11. Elválasztott terű háromrészes égő**

A kialakított háromrészes égő két szélső részén kiáramló acetilén-levegő gázelegyet meggyújtva két 2300 °C hőmérsékletű lángot kaptunk. A középső részen külön téréből argon illetve nitrogén gázárammal juttattuk be a két láng közötti térbe a minta (nedves vagy száraz) aeroszolját. Ezzel az elválasztott terű elrendezéssel a minta-aeroszol nem halad keresztül a lángok reakciózónáján. Így a minta elkerüli a reakciózónában nagy fölöslegben jelenlevő reaktív gyököket, amelyek kémiai reakciója az anyag gyors atomizációját idézné elő. Ehelyett a minta közvetlenül a lángok gyökszegény utózáójába jut, ahol a minta döntően csak termikus átalakulások során jut el a szabad atomos állapotig. A tisztán termikus folyamatok, az atomizáció végbemeneteléhez azonban határozott tartózkodási időre van szükség. Ez a tartózkodási idő a vizsgált anyag termikus sajátságaitól függ. Ezért a minta különböző termikus sajátságú komponensei a lángtér különböző magasságaiban érik el az atomos állapotot. Ha a minta egy elem különböző vegyérték- vagy kötésiállapotú formáit, vegyületeit tartalmazza, az egyes formák különböző észlelési magasságokban fognak atomizálódni. Ezen az atomizáló téren átbocsátott a vizsgált elemre jellemző kis átmérőjű fénynyaláb segítségével adott észlelési magasságokban atomabszorpciós spektrometriás (AAS) módszerrel detektálható a szabad atomok kialakulása.

## **12. Átvilágítható csökemence**

A csökemence működési elve gyakorlatilag megegyezik az elválasztott terű égőnél ismertetettekkel. Utóbbi berendezést az OTKA támogatás csökkentett összege miatt más források bevonásával építettük meg. Mivel a berendezés jelenleg szabadalmaztatás alatt áll, részletes leírásától, működésétől eltekintünk.

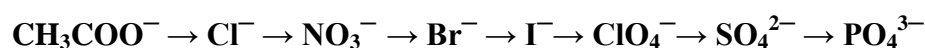
Az új rendszerű analitikai és anyagvizsgáló módszert az alábbi három területen alkalmazzuk.

1. Száraz aeroszolok képződésének mechanizmusa
2. Savnyomok meghatározása AAS módszerrel
3. Új vegyület azonosítása termospektrometriás módszerrel

### 13. Száraz aeroszolok képződésének törvényszerűségei

Az atomspektroszkópiában a stacionárius mintabevitelt során a nagyhőmérsékletű térben (lángban, elektromos ívben, plazmában) az oldatcseppek bepárlódásakor keletkező száraz aeroszol összetételétől, kristályszerkezetétől függ a további atomizációs folyamatok iránya, lépései és sebessége. Termospektrometriás módszerrel folyamatos AAS titráló módszert alkalmazva törvényszerűségeket állapítottuk meg különböző összetételű oldatcseppek beszáradása során képződő száraz aeroszolok összetételére vonatkozóan.

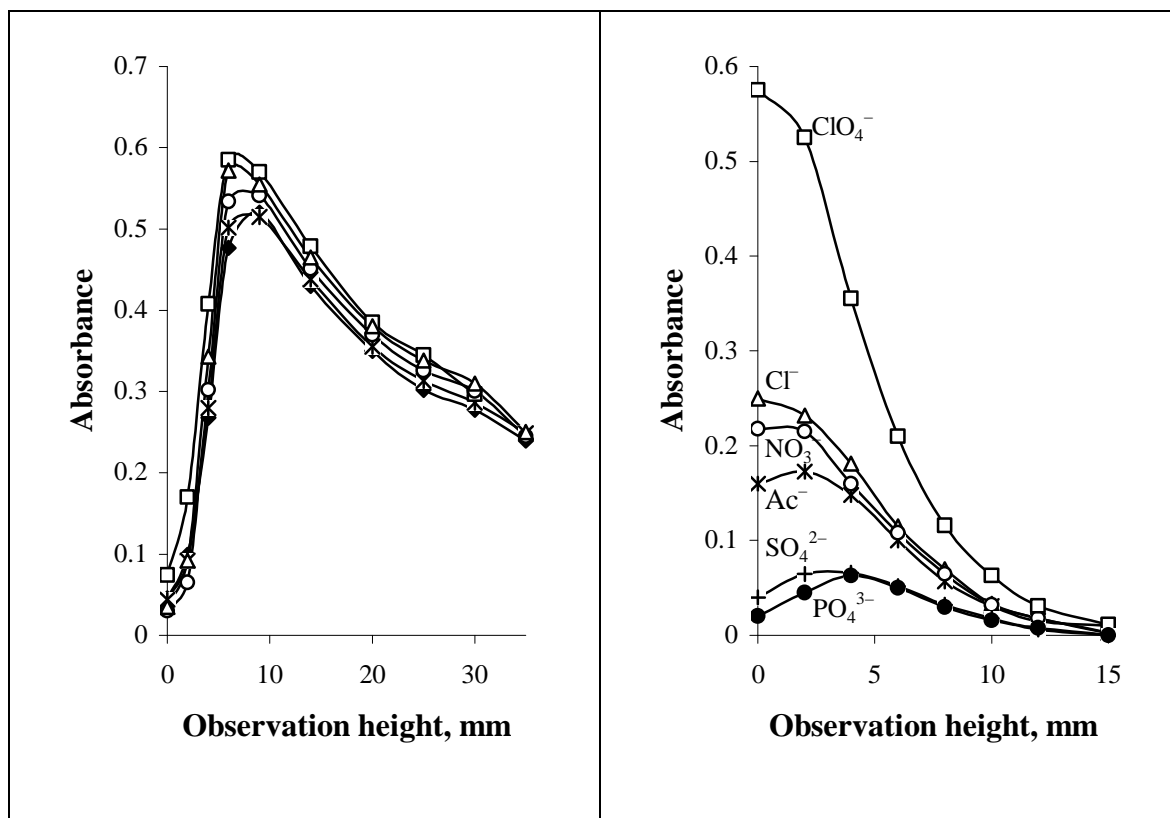
1. Többféle ásványi savat tartalmazó oldatból a fémion azzal a savval képez sót a száraz aeroszolban, amelynek a legkisebb az illékonysága.
2. Több kationt és több aniont tartalmazó oldatból a sók növekvő oldhatóságuk sorrendjében és időrendjében kombinálódnak.
3. Egy fémiont és több ligandumot tartalmazó oldat esetén a fémion azzal a ligandummal alkot komplexet már oldatfázisban, amelyiknek a legnagyobb a stabilitása.
4. A száraz aeroszolok egymásba való átalakíthatóságára a savaknak mindig egy irányba ható sorát, az ún. sóképződési sort kapjuk. Ez a következő anion-sorrendet jelenti:



### 14. Savnyomok meghatározása AAS módszerrel

Atomabszorpciós spektrometriás (AAS) módszerrel hagyományos egyrésees acetilén-levegő égővel vizsgálva a különböző magnézium sókat, a magnézium atomok minden esetben azonos jelet szolgáltatnak (1A ábra). Ha azonban elválasztott terű háromrésees égőbe vezetjük a sók, termikus sajátságaitól függően eltérő nagyságú jeleket kapunk (1B ábra), ami jelzi, hogy utóbbi lángban termikus bomlási folyamatok zajlanak.

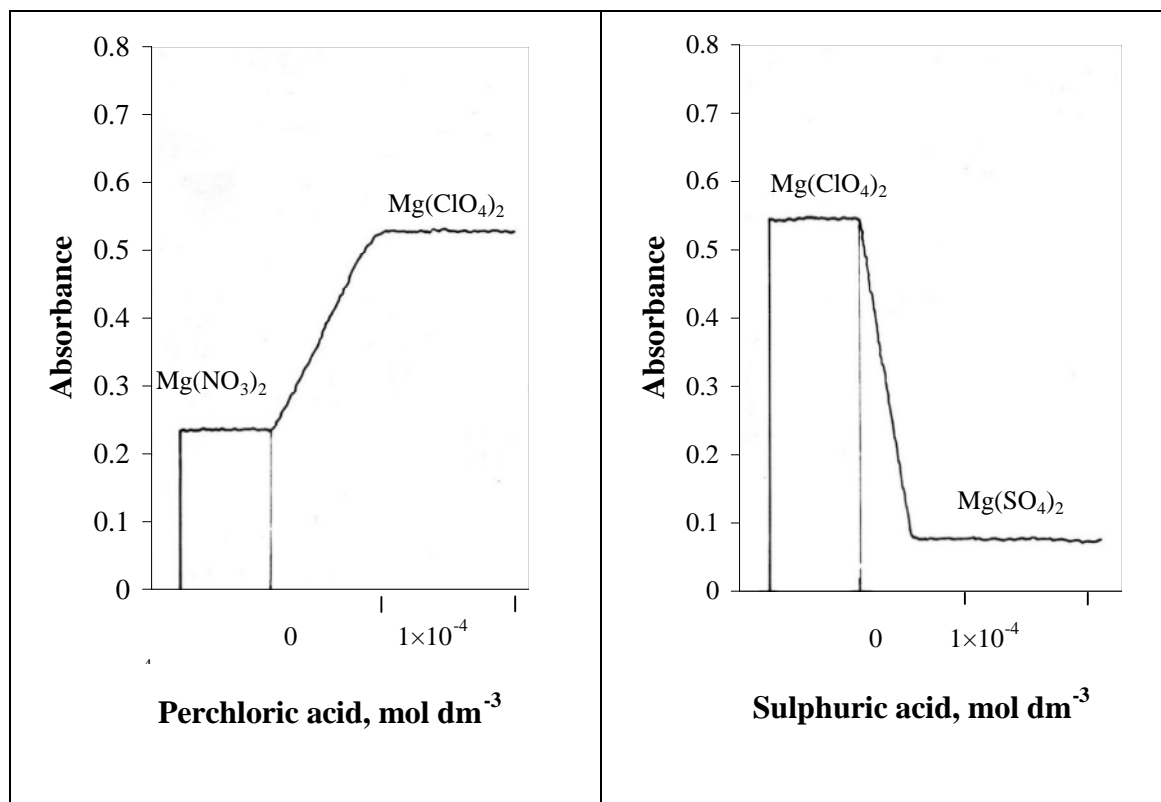
<b>A</b>	<b>B</b>
----------	----------



1. ábra

A magnézium-sóknak az 1.B ábrán mutatott eltérő termikus sajátságait felhasználtuk nyomnyi ( $10^{-5} - 10^{-6}$  mol/L) savak koncentráció-meghatározására. Ha ugyanis magnézium-nitráthoz sztöchiometriai arányig növekvő perklórsavat adagoltunk, a magnézium atomabszorpciós spektrometriás jele a magnézium-perklorát jeléig növekszik (2A ábra). A termospektrometriás vizsgálatok szerint ugyanis a magnézium-nitrát magnézium-perkloráttá alakul. Ugyanígy a magnézium-perkloráthoz sztöchiometriai arányig kénsavat adva a perklorát jele a magnézium-szulfátiig csökken (2B ábra). A 2. ábrán látható növekvő és csökkenő egyenesek a perklorórsav és kénsav indirekt meghatározás kalibráló egyeneseinek tekinthetők. Hasonló módon elvégezhető a foszforsav meghatározása is.

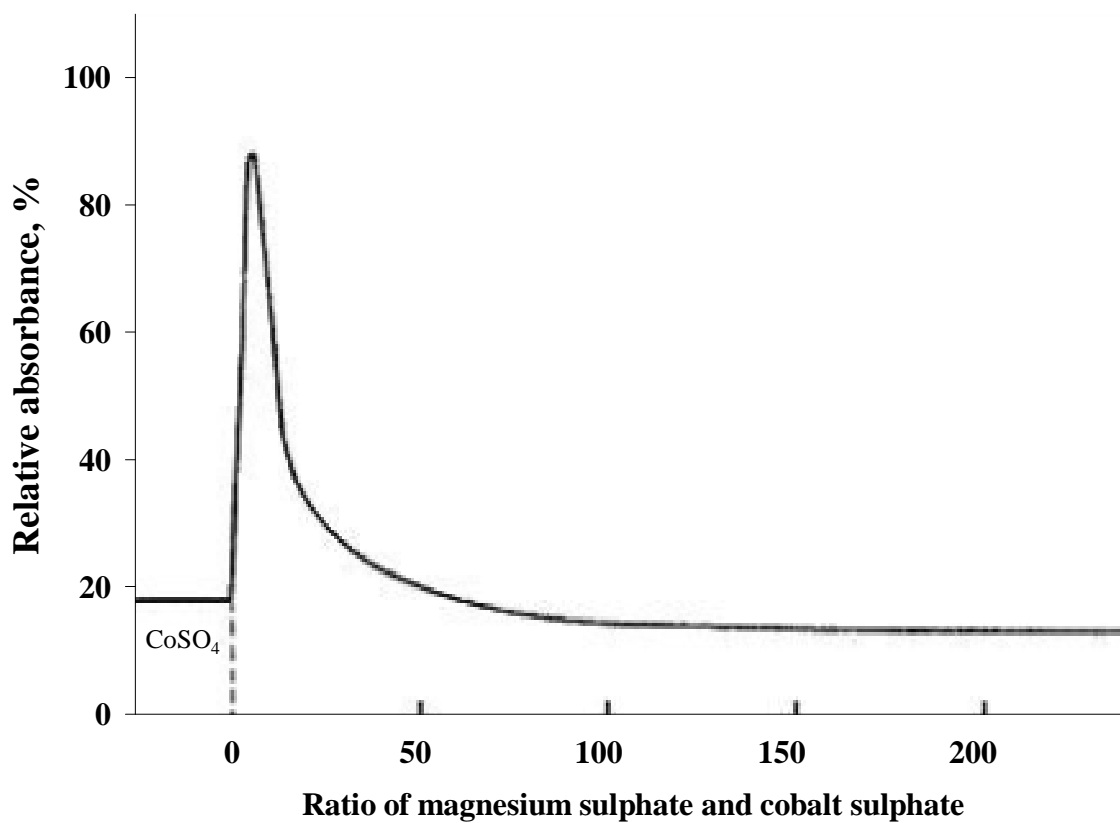
A	B
---	---



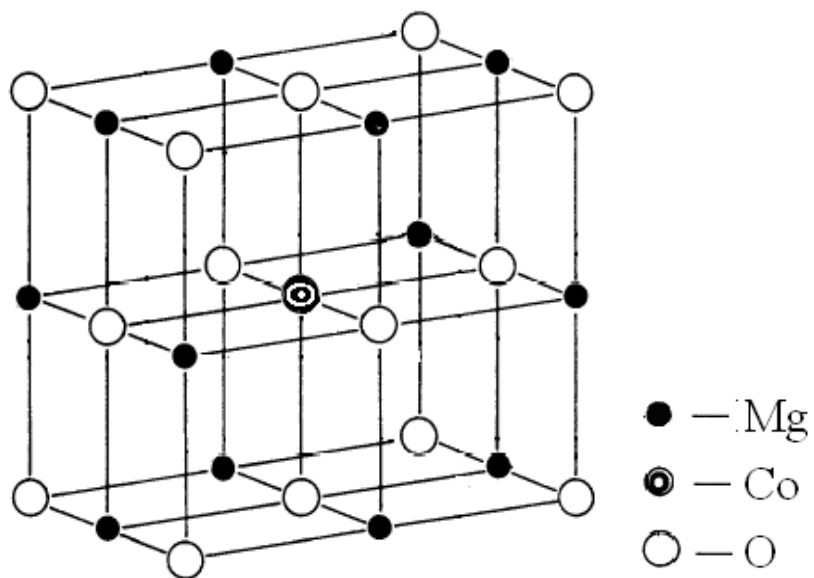
2. ábra

## 15. Új vegyület felfedezése termospektrometriás módszerrel

Bizonyos jól oldódó sópárok oldataiból nagyhőmérsékletű térben képződő száraz aeroszolokban sajátos kölcsönhatások figyelhetők meg. Ilyen sópár a magnézium-szulfát/kobalt-szulfát. A kobalt atomizációja termospektrometriásan vizsgálva a magnézium-szulfát koncentrációjának függvényében 1:6 Co/Mg aránynál jelenkező maximum görbe szerint változik (3. ábra). A különböző arányok mellett és különböző hőmérsékleten preparált száraz aeroszolok termoderivatográfias, infravörös és reflexiós valamint röntgendiffrakciós spektrometriás vizsgálata alapján egy (Co<sub>1/7</sub>Mg<sub>6/7</sub>)O összetételű szabályos rácsszerkezetű vegyesoxidot azonosítottunk (4. ábra), amely 960 °C-on keletkezik, és amelyből a kobalt atomizációja jóval kedvezőbb, mint kobalt-szulfátból.



3. ábra



4. ábra

## 16. Króm(III)—króm(VI) termikus átalakulásának vizsgálata kenyérben

Célunk volt, hogy megállapítsuk, hogy a kenyér sütésénél és pirításánál a jelen lévő krómvegyületekből keletkezh-e számottevő mennyiségben Cr(VI). Első lépésben a kenyérben és a lisztben lévő krómtartalmat határoztuk meg GFAAS módszerrel. Azt tapasztaltuk, hogy a kenyérben és annak alapanyagában, a lisztben (búzaliszt, kukoricaliszt) közel azonos a krómtartalom. Méréseink bebizonyították, hogy a kenyér krómtartalmát a liszt adja, ezért továbbiakban a kísérletekhez különféle típusú liszteket használtunk. Izzító tégelyekbe 0,5 g durum lisztet és rendre 0; 0,5; 1; 5 mL mennyiségű és 5 mg/L Cr(III) oldatot adagoltunk. Ezek után a mintákat programozott felfűtésű izzítókemencébe helyeztük. A hőmérsékletet 50 °C/30perc-es felfűtési lépcsőkkel 800 °C-ra emeltük. A mintánk lehűlése során zöldes elszíneződést tapasztaltunk. Mivel a Cr(VI) vegyületek oldékonysága igen jó meleg vízben, ezért a szilárd maradékhoz 10 ml ioncserélt vizet adtunk és 5 percre mikrohullámú sütőbe helyeztük, majd műanyagkémcsőbe áttöltve a folyadékot 5 ml-re egészítettük ki, majd mértük a minták krómtartalmát GFAAS módszerrel. Eredményként azt kaptuk, hogy nem volt jelen mérhető mennyiségben króm az oldatban. A liszt szerves anyag tartalma a hevítése során nem kedvez Cr(III) Cr(VI)-ra alakulásának. A keletkezett zöld termék valószínűleg Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. E feltevés igazolására derivatográfiai kísérleteket végeztünk. Az 0,5 g mintát egyenletesen 900 °C-ig hevítettük. A búzaliszt esetében a felfűtés után a tégely szinte teljesen üres volt, a szervesanyag-tartalom eltávozott a rendszerből. Derivatográfiai mérést végeztünk szilárd Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9 H<sub>2</sub>O, Cr(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub> és K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> vegyületekkel, melyek derivatogramjai megegyeztek az irodalmi adatokkal. A Cr(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub> és K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 1 : 1 arányú keveréke hasonlóan viselkedett, mint a két vegyület külön-külön. A derivatogram alapján a Cr(III) és Cr(VI) aránya nem változott. Ezek után a krómvegyületek és a liszt 1 : 1 arányú keverékét hevítettük. A Cr(III) vegyületek estében zöld színű Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> termék maradt a tégelyben, amely vízben oldhatatlan, ugyanúgy mint a Cr(VI)-liszt elegyéből keletkezett zöld színű termék. A keletkezett termékekre 250 ml ioncserélt vizet öntöttünk, melyben a csapadék leülepedett és az oldat tisztájából FAAS módszerrel króm nem volt kimutatható. Ez azzal magyarázható, hogy a liszt redukív környezetet biztosít a Cr(VI) számára és az Cr(III)-ra redukálódik. Előbbiek alapján megállapítható az élelmiszerekben jelen lévő szerves anyag redukív hatása miatt a hevítés során a Cr(III) számottevő mennyiségben nem alakul át hat vegyértékű krómmá. Sőt a jelen lévő Cr(VI) is Cr(III)-ra redukálódik.

A fenti termikus kísérletek azt mutatták, hogy a kenyér sütésénél és pirításánál nem keletkezik toxikus króm(VI)-vegyület, sőt ha Cr(VI) lenne jelen a kenyérben, akkor az Cr(III)-ra redukálna.

## 17. Nikkel és homocisztein meghatározása hemodializált betegek vérében

A homocisztein a szívinfarktus az egyik igen fontos rizikófaktora. Régóta ismert, hogy a vérérum homocisztein szintjének csökkenését érhetjük el kobalt-bevitellel, amit elsősorban B12 vitamin adagolással szoktak biztosítani. Állatkísérletek azt mutatták, hogy esetleg a nikkel is (melynek élettani funkciója nem annyira világos) hasonló hatással lehet a homocisztein szintjére. A vérérum nikkel-koncentrációjának meghatározásához a grafitkemencés atomabszorpciós módszert optimaltunk. A normál vérérumban található 1-2 ng/ml nikkel-koncentráció pontos meghatározása érdekében a mintaelőkészítés során együttesen kétféle dúsítási megoldást alkalmaztunk. Egyrészt a 2 ml sérummintát savas

roncsolás és bepárlás után 0,5 ml-re töltöttük (4x-es dúsulás), majd a grafit kemencébe négyszer adagolva és szárítva vittük be a 30-30 µl mintát, ami újabb négyszeres dúsulás. Az optimált feltételek mellett hemodializált betegek vérszérumban mért nikkel és homocisztein szintek a kobalthoz hasonló összefüggést mutattak. Magas nikkel szinthez alacsony homocisztein szint és fordítva, alacsony nikkel szinthez magasabb homocisztein szint tartozott.

## 18. Vérszérum speciációs analitikai vizsgálata

A szervezetben a nyomelemek jelenléte, kötődése az egyes egységekhez és transzportfolyamatai, egyáltalán a nyomelem-háztartás feltárása a biokémia egyik központi témája. E tématerület érdembeli feltárására azóta van lehetőség, mióta kellően nagy érzékenységgű műszeres analitikai módszerek állnak rendelkezésünkre. Ezért indítottuk el azokat a vizsgálatokat, amely arra irányul, hogy a vérszérumban jelenlevő nyomelemek a vérszérumban mely alkotóihoz kötődnek, mely alkotók felelősek ezek szállításáért.

A szérumban komponensek gélelektroforetikus elválasztásához foszfát-puffert tartalmazó agaróz gél hordozóanyagot választottunk. A gélrétegre 500 µL szérumban vittünk fel és 75mA áramerősséggel és 160 V feszültséggel folyt az elektroforézis. A futtatás végén amido fekete festékkel jelöltük meg a fehérjefrakciók helyét. Öt fehérje frakció-csoportot (albumin, α-1 frakció, α-2 frakció, B-frakció és γ-frakció) lehetett e módszerrel elkülöníteni. A gélréteget a frakciók helyeinél szétaraboltuk és az egyes darabokat a fehérjével együtt koncentrált salétromsav/hidrogén-peroxid elegyében elroncsoltuk. Az egyes frakciók magnézium-, vas-, réz- és cinkkoncentrációját grafitkemencés atomabszorpciós spektrometriás módszerrel határoztuk meg. A felsorolt elemek kötődése az egyes frakciókhoz igen nagy különbségeket mutat. A megvizsgált elemek közül például a cink teljes mennyisége csak azokhoz a fehérjékhez kötődnek, amelyek az α-1 frakcióban fordulnak elő.

További feladat lesz a szérumban további frakciókra bontása, a vizsgálatok kiterjesztése toxikus nyomelemekre is és egészséges személyek szérumbanuk összehasonlítása valamilyen betegségben szenvedőkével. Utóbbi diagnosztikai vizsgálatok lehetőségét veti fel.

## 19. Városi porminták analitikai vizsgálata

A Debreceni Kombinált Ciklusú Erőmű a gőzturbináihoz szűrt levegőt használ. A kétfokozatú szűrőrendszerén félévenként összegyűlő por igen alkalmas egyrészt a város levegőjéből származó integrált por és nyomelem terhelés meghatározására, másrészt a szűrőkről nyert porból szálló és ülepedő por standard referencia anyagok előállítására. Elvégeztük a 2003/2004 év két ciklusában a szűrőkön összegyűlt porok szemcseméret szerinti osztályozását, az egyes frakciók elemösszetételének, nyomelem-tartalmának atomspektrometriás meghatározását. Mindezekhez kidolgoztuk a minta-előkészítés optimális módszereit, majd több független módszerrel határoztuk meg az elemösszetételt. Így a feltárt minták oldataiból lángatomabszorpciós (FAAS), grafit kemencés atomabszorpciós (GFAAS) és induktív csatolású plazma spektrometriás (ICP-AES) módszerrel, a szilárd mintákból pedig közvetlen módszerként egyrészt szuszpenzió formájában GFAAS-el, másrészt elektrotermikus elpárologtatásos atomabszorpciós spektrometriás (ETV-AAS) módszerrel határoztuk meg az elemösszetételt. Az ETV-AAS módszert szisztematikusan optimáltuk pormeghatározáshoz. Elvégeztük az ETV-AAS módszer optimalizálását az egyes elemekre, meghatározva a legkedvezőbb argon gáz áramokat, cella hőmérsékleteket, mintatömeget. A

különböző módszerekkel meghatározott elemösszetételeket összehasonlítottuk és mérlegelve az eredményeket az egyes szemcsefrakciókból házi hiteles anyagmintákat készítettünk.

Az Erőművel folyó tárgyalások reményét adnak arra, hogy az üzem porszűrőin évente összegyűlő 100-120 kg városi por alkalmas lehet forgalomba hozható hiteles anyagminta gyártására.

## **20. Diszkriminancia analízis alkalmazása porminták biomonitring vizsgálatánál**

A debreceni Erőművi porminták mellett nagyszámú porminta gyűjtésére került sor hársfák leveleiről, mint biomonitorokról. A mintavételek részben Debrecen több területén, részben pedig Európa különböző városaiban Amsterdam – Várna vonal mentén. A minták ICP-AES elemzése után az összehasonlítást matematikai statisztikai módszerekkel végeztük el.

A 16 város összehasonlításához 15 diszkriminancia egyenletet határoztunk meg. A diszkriminancia függvények koefficienseit úgy választottuk meg, hogy a csoportok közötti és a csoporton belüli eltérés négyzetösszegek hányadosa (ún. sajátértéke) maximális legyen. Azokhoz a függvényekhez, melyek alapján a csoportok jól elkülöníthetők, nagy sajátértékek tartoznak. Az átlagok (centroidok) távolsága megadja, hogy mekkora az eltérés a különböző helyekről származó porminták összetételében. A sokváltozós (esetünkben 15 dimenziós) mintázat értelmezésére cluster analízist (CA) alkalmaztunk. A pontok közötti távolságot négyzetes euklideszi távolságként értelmeztük, a csoportképzést Ward módszerrel végeztük. A por összetételét a lokális szennyezőforrások közvetlenül meghatározzák. A szennyezők terjedését és kiüledését meghatározó meteorológiai és geográfiai tényezők már nagyobb tájegységeket kapcsolhatnak össze. A cluster analízis eredményét térképen ábrázolva a városokat három nagyobb csoportba soroltuk. Az egymáshoz közel fekvő települések a por összetételében is hasonlónak bizonyultak. A diszkriminancia analízissel azt is megvizsgáltuk, hogy milyen a csoportba sorolás helyessége, és az elemösszetétel alapján megállapítható-e, hogy a minta melyik városból származik. Az esetek 96,8%-ánál egyezett meg a csoportba sorolás, ami arra utal, hogy a lokális különbségek jelentősek. Kolozsvárról 2003 augusztusában is gyűjtöttünk mintákat. Ezeket az eredményeket, mint ismeretleneket kezeltük, és megvizsgáltuk, mely csoportba sorolható be a diszkriminancia függvények alapján. Az ismeretlenként kezelt (2003) kolozsvári minták 80%-a legnagyobb valószínűséggel a „kolozsváriként” meghatározott csoportba került, 10% a tordai, 10% pedig a brassói csoporthoz hasonlított legjobban. Eredményeink alapján már viszonylag kis mintaszám mellett is képet kaphatunk nagyobb földrajzi egységek szennyezettségéről. Az elemösszetétel alapján kapott sokváltozós mintázat alkalmas a városok jellemzésére, mert térben és időben felismerhető, értelmezhető csoportokat kaptunk.

Debrecen, 2007. március 02.

Dr. Posta József  
egyetemi tanár  
témavezető