

# KONWERSATORIUM SPEKTROMETRII ATOMOWEJ

XVI Konwersatorium  
Absorpcji Atomowej

XI Konwersatorium  
Optycznej Spektrometrii  
Emisyjnej

VIII Konwersatorium  
Spektrometrii Mas

III Konwersatorium  
Rentgenowskiej  
Spektrometrii  
Fluorescencyjnej

**Białystok**  
**6-8.09.2021 r.**



**KOSAT**  
KONWERSATORIUM  
OPTYCZNEJ  
SPEKTROMETRII  
EMISYJNEJ

**Książka  
abstraktów**

Wydział Chemii  
Uniwersytet w Białymstoku

## **Drodzy Goście,**

Po dłuższej przerwie spowodowanej pandemią COVID-19 mamy przyjemność ponownie spotkać się podczas XVI Konwersatorium Spektrometrii Atomowej. Konferencja po raz drugi odbędzie się w Kampusie Uniwersytetu w Białymstoku, ale tym razem spotkanie zaplanowano w hybrydowej formie. Dla tych Państwa, którzy z różnych względów nie mogą uczestniczyć w obradach na miejscu, organizujemy transmisję na żywo wydarzeń odbywających się w miejscu konferencji. Jesteśmy przekonane, że Konwersatorium, mimo nowej formuły, pozostanie wydarzeniem, podczas którego naukowcy związani ze wszystkimi aspektami spektralnej analizy pierwiastkowej będą mieli możliwość zaprezentowania wyników najnowszych badań, wymiany doświadczeń oraz dyskusji naukowej.

W tym roku w ramach programu naukowego będzie możliwość wysłuchania 40 wykładów i komunikatów, a podczas sesji posterowej zostanie zaprezentowanych 26 plakatów. Zaprosiliśmy znakomitych naukowców i prelegentów, a tematyka wystąpień obejmuje problemy metodyczne w technikach spektralnych, analizie specyjalnej i metalomice, nowe rozwiązania konstrukcyjne w aparaturze pomiarowej oraz zagadnienia związane z przygotowaniem próbek i zastosowaniem metod spektrometrycznych w przemyśle, medycynie, farmacji, badaniach żywności, monitoringu środowiska i ochronie zabytków. Jesteśmy dumnie z organizowanej od kilku lat Sesji Młodych Spektroskopistów, gdzie doktoranci i młodzi doktorzy chemii zaprezentują swoje osiągnięcia badawcze. Poza tym, wychodząc naprzeciw oczekiwaniom pracowników laboratoriów pomiarowych przygotowano specjalną sesję szkoleniową na temat zapewnienia jakości badań.

Tradycyjnie już, najważniejszym wydarzeniem Konwersatorium będzie uroczysta sesja naukowa, podczas której w uznaniu za wybitny dorobek naukowy i rozpoznawane na świecie osiągnięcia w zakresie analizy izotopowej, jak również za współpracę z polskimi ośrodkami naukowymi profesor Ludwik Halicz otrzyma Nagrodę im. dr Jerzego Fijałkowskiego.

Nowością tegorocznego spotkania, wynikającą zarówno z oczekiwań uczestników jak również dzięki zaangażowaniu wspierających nas firm, jest całodniowa sesja warsztatowa, podczas której firmy zaprezentują na miejscu lub zdalnie ze swoich siedzib, możliwości pomiarowe najnowszych instrumentów.

Uczestnikom dziękujemy za przygotowanie wystąpień, a Komitetowi Naukowemu oraz Komitetowi Organizacyjnemu składamy serdecznie podziękowania za przygotowanie programu i organizację Konwersatorium. Polskiej Akademii Nauk Oddział w Olsztynie i w Białymstoku, Prezydentowi Miasta Białegostoku Tadeuszowi Truskolaskiemu oraz Marszałkowi Województwa Podlaskiego Arturowi Kosickiemu oraz firmom serdecznie dziękujemy za patronat oraz nie mniej ważne finansowe wsparcie Konwersatorium.

Przewodnicząca Komitetu Naukowego



Przewodnicząca Komitetu Organizacyjnego



## ORGANIZATORZY KONFERENCJI

---

Wydział Chemii Uniwersytet w Białymstoku



Uniwersytet Medyczny w Białymstoku



Polska Akademia Nauk – Oddział w Olsztynie i w Białymstoku



Komitet Chemii Analitycznej PAN - Zespół Analizy Spektralnej



# PATRONAT HONOROWY KONWERSATORIUM

---

Prezydent Miasta Białegostoku Tadeusz Truskolaski



*Honorowy Patronat  
Prezydenta  
Miasta Białegostoku*

Marszałek Województwa Podlaskiego Artur Kosicki



JM Rektor Uniwersytetu w Białymstoku prof. dr hab. Robert Ciborowski



Dziekan Wydziału Farmaceutycznego z Oddziałem Medycyny  
Laboratoryjnej oraz Dziekan Kolegium Nauk Farmaceutycznych  
Uniwersytetu Medycznego w Białymstoku prof. dr hab. Wojciech Milyk



Komitet Chemii Analitycznej PAN



*Konwersatorium Spektrometrii Atomowej, Białystok 6-8.09.2021*

## PATRONAT MEDIALNY

---

**ANALITYKA**  
N A U K A I P R A K T Y K A

**Laboratorium**

PRZEGLĄD OGÓLNOPOLSKI

## KONFERENCJA DOFINANSOWANA ZE ŚRODKÓW

---

Polskiej Akademii Nauk



Prezydenta Miasta Białegostoku



Marszałka Województwa Podlaskiego



*Konwersatorium Spektrometrii Atomowej, Białystok 6-8.09.2021*

## KOMITET NAUKOWY KONWERSATORIUM

---

**Prof. dr hab. Ewa Bulska - przewodnicząca**

Prof. dr hab. Danuta Barańkiewicz

Prof. dr hab. Beata Godlewska-Żyłkiewicz

Prof. dr hab. Ryszard Dobrowolski

Prof. dr hab. Małgorzata Brzóska

Prof. dr hab. Rafał Sitko

Prof. dr hab. inż. Małgorzata Szynkowska-Jóźwik

Dr hab. inż. Piotr Jamróz

Dr hab. Zofia Kowalewska

Dr hab. Barbara Wagner

## KOMITET ORGANIZACYJNY KONWERSATORIUM

---

**Prof. dr hab. Beata Godlewska-Żyłkiewicz - przewodnicząca**

Dr hab. Barbara Leśniewska

Dr hab. Edyta Nalewajko-Sieliwoniuk

Dr Małgorzata Gałażyn-Sidorczuk

Dr Julita Malejko

Dr Anna Ruszczyńska

Dr Elżbieta Zambrzycka-Szelewa

Dr Elżbieta Wołyniec

Dr Sofia Gama

Mgr Żaneta Arciszewska

Mgr Jakub Gruszka

Mgr Anna Baryłka

---

Redacja techniczna książki abstraktów:

Dr Małgorzata Gałażyn-Sidorczuk

Mgr Żaneta Arciszewska

*Konwersatorium Spektrometrii Atomowej, Białystok 6-8.09.2021*

## MIEJSCE KONWERSATORIUM

---

Kampus Uniwersytetu w Białymstoku  
Wydział Matematyki  
ul. Konstantego Ciołkowskiego 1M  
15-245 Białystok



- OBRADY:** Sala audytoryjna nr 1056 Wydziału Matematyki, budynek 1M
- SESJA  
PLAKATOWA:** Korytarz na I piętrze Wydziału Matematyki, budynek 1M
- WYSTAWA  
FIRM:** Hol Wydziału Matematyki, budynek 1M
- PRZERWY  
KAWOWE:** Hol Wydziału Matematyki, budynek 1M
- OBIADY:** Uniwersyteckie Centrum Kultury, budynek 1N
- WIECZÓR POD  
GWIAZDAMI:** Uniwersyteckie Centrum Kultury, budynek 1N
- SPOTKANIE  
TOWARZYSKIE:** Restauracja Multibrowar, ul. Icchoka Malmeda 8, Białystok

## WYKŁADY I KOMUNIKATY

---

Czas przewidziany na wystąpienia ustne:

**wykład: 30 min,**

**komunikat: 15 min,**

**komunikat w Sesji Młodych Spektroskopistów: 10 min.**

Wszystkie prezentacje należy przesłać do 02.09.2021 r., gdyż w sali audytoryjnej udostępnią je będzie firma prowadząca transmisję konferencji.

## FLASH PREZENTACJE/SESJA PLAKATOWA

---

Wszystkie plakaty zostaną opublikowane na stronie konferencji i będą dostępne dla osób zarejestrowanych do końca września.

Komitet Naukowy Konwersatorium na podstawie przesłanych streszczeń, wybrał plakaty, których autorzy zostali poproszeni o przygotowanie krótkich 3 min wystąpień (Flash Presentation PowerPoint). Prezentacje te odtwarzane będą podczas sesji plakatowej.

*Konwersatorium Spektrometrii Atomowej, Białystok 6-8.09.2021*

## LISTA SPONSORÓW

---

### ZŁOTY SPONSOR:



Authorized Distributor for Poland



LABSOFT



shim-pol

**SREBRNY SPONSOR:**



INTERTECH POLAND



**BRAZOWY SPONSOR:**





# WYKŁADY

## OD ANALIZY WAGOWEJ DO MC-ICP-MS ZMIANA PARADYGMATU W CHEMII ANALITYCZNEJ PERSPEKTYWA OSOBISTA

**Ludwik Halicz**

*Uniwersytet Warszawski, Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych,  
Izraelski Instytut Geologiczny  
e-mail: ludwik@gsi.gov.il*

Chemia analityczna przeżywa gwałtowny rozwój przez ostatnie 50 lat. Szczególnie burzliwe okazało się ostatnie dwudziestolecie kiedy doszło do zmiany paradygmatu o braku frakcjonacji „nietradycyjnych” stabilnych izotopów. Na dzień dzisiejszy nauka uznała, że izotopy wszystkich pierwiastków w przyrodzie, a nie tylko izotopy promieniotwórcze i „tradycyjne” stabilne izotopy, frakcjonują w naturze. Zmiana tego paradygmatu, jak każdego paradygmatu, nie była prosta, ale na dzień dzisiejszy nie jest to już przez naukę kwestionowane.

Rozwój wielodetektorowej spektrometrii mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej (MC-ICPMS) jak również poprawnych metod korekcji instrumentalnego zjawiska frakcjonowania izotopów, pozwala na uzyskanie wyników oznaczeń stosunków izotopowych charakteryzujących się bardzo wysoką dokładnością i precyzją.

Badania przeprowadzone w ciągu ostatnich lat wskazują, że analiza zmienności stosunków izotopowych pierwiastków znajduje zastosowanie w badaniu cykli biogeochemicznych metali w środowisku, określeniu wieku geologicznego, biodostępności metali, badaniach archeologicznych, określaniu historycznych miejsc migracji ludzi i zwierząt, w medycynie i biologii oraz wielu innych dziedzinach.

Naturalna frakcjonacja „nietradycyjnych” stabilnych izotopów oferuje ekscytujące możliwości interdyscyplinarnych badań w szerokim zakresie nauk ścisłych.

## NIEORGANICZNA I ORGANICZNA SPEKTROMETRIA MAS W BADANIACH ODDZIAŁYWAŃ JONÓW METALI Z MIKROORGANIZMAMI

**Ryszard Łobiński**

*Institute of Analytical Sciences and Physical Chemistry for the Environment and Materials,  
CNRS UMR 5254, 2, av. Pr. Angot, 64053 Pau, FRANCE  
e-mail: ryszard.lobinski@univ-pau.fr*

Metale odgrywają istotną rolę w prawidłowym funkcjonowaniu komórek biologicznych. Jednakże nadmiar niektórych metali może być szkodliwy z powodu zastąpienia metali w enzymach i stresu oksydacyjnego. W konsekwencji kluczowe znaczenie dla zrozumienia roli metali w organizmach ma określenie ich specjacji.

Metale w komórkach biologicznych występują w wielu formach chemicznych o różnych właściwościach na bardzo niskich poziomach stężeń (w zakresie nanomolowym). Tworzą one kompleksy kowalencyjne lub niekowalencyjne w szerokim zakresie mas cząsteczkowych. Związki te są często niestabilne (labilne i/lub podatne na utlenianie), co sprawia, że ich analiza jest trudna.

Podczas gdy do analizy związków o charakterze kowalencyjnym można z powodzeniem stosować kanoniczne procedury metabolomiczne, identyfikacja kompleksów koordynacyjnych metali występujących w niskich stężeniach wciąż pozostaje dużym wyzwaniem dla chemika analityka. Techniki rentgenowskiej spektroskopii absorpcyjnej (XAS) i mikrofluorescencji rentgenowskiej ( $\mu$ XRF) są szczególnie przydatne dla uzyskania informacji o wartościowości, otoczeniu koordynacyjnym i przestrzennej lokalizacji pierwiastków w tkankach stałych, ale mają one szereg ograniczeń. Najpoważniejszymi są niska czułość, która praktycznie uniemożliwia analizę płynów biologicznych w stężeniach podstawowych, oraz zależność od wiedzy *a priori* o naturze obecnych kompleksów metali, ponieważ ich sygnały muszą być porównywane z odpowiednimi wzorcami. Identyfikacja *de novo* nieznanymi wcześniej związków jest zatem trudna do osiągnięcia.

Alternatywą jest chromatografia cieczowa z detekcją spektrometrii masowej (MS), która, w ciągu ostatniej dekady, umożliwiła rozwój metabolomiki. Udana zastosowania do specjacji metali w próbkach biologicznych *in vivo* były rzadkie i ograniczały się głównie do pojedynczych pierwiastków z niewielką liczbą ligandów w stosunkowo wysokich stężeniach. Powodem jest trudna do kontrolowania dysocjacja kompleksów metali podczas przygotowania próbki i podczas ich oddziaływania z fazą stacjonarną kolumny chromatograficznej i w źródle jonizacji poprzez elektrorozpylanie.

Wykład omawia ostatnie postępy w rozwoju technik łączących techniki chromatografii cieczowej z jednoczesną detekcją za pomocą nieorganicznej (ICP MS) i organicznej (elektrospray MS) spektrometrii mas w analizie specjacji metali w mikroorganizmach.

## TECHNIKI SPEKTRALNE I SPEKTROSKOPOWE WCZORAJ I DZIŚ

**Bogusław Buszewski<sup>a,b</sup>, Paweł Pomastowski<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> *Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Wydział Chemii, Katedra Chemii Środowiska i Bioanalitiky, ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń*

<sup>b</sup> *Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Interdyscyplinarne Centrum Nowoczesnych Technologii, ul. Wileńska 4, 87-100 Toruń  
e-mail: bbuszi@umk.pl*

Natura i właściwości światła, a także inne formy promieniowania elektromagnetycznego stanowią obecnie jedne z głównych podwalin chemii analitycznej. Chemicy-analitycy nie skupiają się jednak nad fizycznymi aspektami tego rodzaju energii, swoją uwagę skupiają na specyficznym oddziaływaniu fal elektromagnetycznych z materią – poprzez badanie wpływu różnego rodzaju fal działających na atomy i cząsteczki badanego związku chemicznego. Dzięki temu uzyskuje się informację na temat jego budowy atomowej lub cząsteczkowej, typu wiązań chemicznych i innych właściwości (np. grupy funkcyjne). Nauka, która zajmuje się tego rodzaju oddziaływaniem promieniowania z materią to **spektroskopia**. W ramach wykładu zostaną zaprezentowane techniki spektralne i spektroskopowe, najczęściej stosowane w chemii analitycznej. Szczególna uwaga zwrócona będzie na spektrometrię mas (MS), technikę której podstawą jest pomiar stosunku masy do ładunku elektrycznego danego jonu ( $m/z$ ). Podstawowym warunkiem, aby dany analit mógł zostać poddany tego typu analizie jest możliwość jego jonizacji. Jony mają zdolność poruszania się w próżni pod wpływem przyłożonego pola elektrycznego i są one rozdzielane w analizatorze w zależności od wartości  $m/z$ . Istnieje wiele typów jonizacji próbek. Będą one omówione podczas wykładu z uwzględnieniem licznych przykładów. Jedną z interesujących jonizacji jest jonizacja/desorpcja laserowa wspomagana matrycą (MALDI, ang. *Matrix Assisted Laser Desorption and Ionisation*), elektrosprej (ESI, *Electrospray Ionization*), czy też jonizacja z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP, ang. *Inductively Coupled Plasma*).

Techniki spektralne i spektroskopowe mają ważną zaletę można je łączyć *on-line* z technikami separacyjnymi (chromatografia, elektroforeza kapilarna, izotachforeza, frakcjonowanie w zmiennym polu, z ang. *Field Flow Fractionation* – FFF). Tego typu połączenie, gdzie spektrometria mas znajduje centralne, detekcyjne miejsce mają niezwykle szerokie zastosowania w: proteomice, metabolomice, kryminalistyce, analizie żywności i farmaceutycznej, jak też śladowych badaniach środowiskowych.

*Podziękowania: This work was financially supported in the framework of the project “Advanced Biocomposites for Tomorrow's Economy BIOG-NET” (FNP POIR.04.04.00-00-1792/18-00). Bogusław Buszewski and Paweł Pomastowski are members of Toruń Center of Excellence “Towards Personalized Medicine”.*

## **SPECJACJA SELENU W PRÓBKACH BIOLOGICZNYCH: SELENOMETABOLITY, SELENOBIAŁKA I NANOCZĄSTKI SELENU**

**Joanna Szpunar**

*Institute of Analytical Sciences and Physical Chemistry for Environment and Materials,  
IPREM, CNRS UMR 5254, Hélioparc, 2, av. Pr. Angot, 64053 Pau, France  
e-mail: joanna.szpunar@univ-pau.fr*

Analiza form chemicznych selenu obecnych w próbkach biologicznych stanowi szczególne wyzwanie dla chemików analityków ze względu na złożoną specjację i bardzo wąski zakres istotności selenu. Oprócz posiadania kilku możliwych stanów utlenienia w postaci nieorganicznej, selen może występować w dziesiątkach znanych (i prawdopodobnie wielu jeszcze nieodkrytych) selenometabolitów o niskiej masie cząsteczkowej (poniżej 1000 Da), wielu białek zawierających selenoaminokwasy (selenocysteinę i selenometioninę), selenocukrów, selenolipidów i, co nie mniej ważne, może być obecny w postaci nanocząstek.

Każda z tych form chemicznych selenu ma odrębną funkcję biologiczną i jako taka powinna być indywidualnie wykrywana i oznaczana, często w obecności złożonej matrycy. Wiarygodne wyniki analizy specjacyjnej selenu mają ogromne znaczenie dla nauk przyrodniczych, w tym biochemii, badań metabolicznych i toksykologicznych oraz nauk o żywności. W prezentacji zostaną omówione metody analityczne specjacji selenu oparte na synergicznym wykorzystaniu technik nieorganicznej (ICP MS) i organicznej (ESI MS<sup>n</sup>) spektrometrii mas. Ta koncepcja, łącząca zalety obu metod, wymaga kompromisu dotyczącego warunków rozdziału poprzedzającego detekcję MS, które muszą spełniać warunki zastosowania do obu technik.

Zastosowanie ICP MS zapewnia niezawodną kontrolę ilościową stabilności poszczególnych form chemicznych selenu w trakcie procedury analitycznej, podczas gdy ostatnie osiągnięcia i rozwój ESI Orbitrap MS, w tym rozdzielczość sięgająca 1 000 000 i dokładność masy poniżej ppm wraz ze zdolnością do wielostopniowej fragmentacji, dają środki do wiarygodnej identyfikacji nieznanymi i potwierdzenia obecności znanych związków. Ten niezwykle szybki rozwój techniki ESI MS połączony z ciągle udoskonalanymi metodami obróbki danych, pozwala na coraz częstsze wykrywanie związków selenu bez udziału detekcji atomowej.

Informację specjacyjną na temat metabolizmu selenu uzupełniają badania wielkości i stężenia liczbowego jego nanocząstek naturalnie powstających w procesach fizjologicznych organizmów żywych.

Opracowane metody analizy specjacyjnej selenu zostaną przedstawione na przykładzie zastosowań w aktualnie prowadzonych projektach.

## WYBRANE PRZYKŁADY ZASTOSOWAŃ ICP-MS W BADANIACH EPIGENETYCZNYCH

*Katarzyna Wróbel, Kazimierz Wróbel*

*Uniwersytet w Guanajuato, Wydział Chemii, Meksyk  
e-mail: katarzyk@yahoo.com, katarzykk@gmail.com*

Epigenetyka jest dziedziną nauki zajmującą się badaniem mechanizmów odpowiedzialnych za regulację ekspresji genów w danym organizmie, przy zachowaniu naturalnej sekwencji DNA. W szczególności, przekaz informacji epigenetycznych jest ściśle związany z aktualną strukturą chromatyny jądrowej, która oprócz innych procesów, jest regulowana w sposób odwracalny przez modyfikacje kowalencyjne struktury DNA i histonów. W przypadku DNA, modyfikacja epigenetyczna polega na metylacji reszt cytozyny w wysepkach CpG; metylacja ma miejsce przy piątym węglu cytozyny i jest procesem enzymatycznym, regulowanym przez specyficzne DNA-metylotransferazy. Obecność grup metylowych powoduje kondensację chromatyny i, jeżeli zjawisko ma miejsce w regionie promotorowym genu, jego ekspresja jest zmniejszona. Wydarzenia epigenetyczne są niezbędne do prawidłowego procesu różnicowania komórek i rozwoju fenotypu, ale są również związane z procesami chorobowymi włączając między innymi nowotwory, schorzenia serca i układu krążenia. Wśród czynników aktywujących procesy epigenetyczne, należy wymienić niektóre formy metali lub metaloidów. W tym wykładzie, przedstawione będą wybrane zastosowania ICP-MS w badaniach epigenetycznych. W szczególności, poruszone zostaną dwa tematy: (i) oznaczanie metylacji całkowitej DNA przy użyciu fosforu i osmu jako pierwiastkowych etykiet, odpowiednio, wewnętrznej i zewnętrznej; (ii) wpływ niektórych metali i metaloidów na metylację DNA w różnego typu organizmach.

## PROCES PRODUKCJI CERTYFIKOWANEGO MATERIAŁU ODNIESIENIA STOPU MIEDZI PRZEZNACZONEGO DO ANALIZ SPEKTRALNYCH - WYZWANIA NORMY PN-EN ISO 17034:2017

**Tadeusz Gorewoda, Justyna Kostrzewa, Jacek Anyszkiewicz, Marta Wolska,  
Jadwiga Charasińska, Magdalena Knapik, Sylwia Kozłowicz**

*Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Metali Nieżelaznych, Centrum Chemii Analitycznej,  
ul. Sowińskiego 5, 44-100 Gliwice  
e-mail: tadeusz.gorewoda@imn.lukasiewicz.gov.pl*

Norma PN-EN ISO 17034:2017 [1] wprowadziła istotne regulacje wpływające na proces produkcji certyfikowanych materiałów odniesienia (CRM). Norma zastąpiła przewodnik ISO Guide 34, nie mniej jednak jej zakres jest obszerniejszy. Łukasiewicz – Instytut Metali Nieżelaznych, jako wieloletni producent CRM, wdrożył w swoich laboratoriach system zarządzania jakością, oparty o wymogi tej normy i w maju 2021 roku uzyskał w tym zakresie akredytację Polskiego Centrum Akredytacji. Przedmiotem prezentacji będzie proces produkcji CRM-u partii BR1, stanowiącego materiał odniesienia dla stopu miedzi B555. CRM ten stanowi przykład materiału, w którym certyfikowanymi wartościami są zawartości poszczególnych pierwiastków, przy czym jego forma – odlew w kształcie walca – pozwala na zastosowanie go w ocenie procedur analitycznych dla metod analizy próbki stałej, takich jak fluorescencyjna spektrometria rentgenowska czy optyczna spektrometria emisyjna z wzbudzeniem w łuku prądowym, natomiast w formie zwiórowanej może znaleźć zastosowanie w technikach roztworowych. Na przykładzie BR1 przedstawiony zostanie proces produkcyjny, w tym podejście do poszczególnych wymagań systemowych m.in. w zakresie dokumentacji i zapisów, formułowania kryteriów, doboru i oceny podwykonawców, opracowywania dokumentów i obsługi w zakresie sprzedaży. Omówiony zostanie także proces analityczny zastosowany w badaniach jednorodności, stabilności i wyznaczania wartości charakterystycznych i ich niepewności, z uwzględnieniem zastosowanych metod analitycznych oraz narzędzi statystycznych użytych na poszczególnych etapach produkcji.



*Podziękowania: Autorzy dziękują Beacie Cwolek i pracownikom Centrum Zaawansowanych Technologii Materiałowych za udział w procesie odlania jednorodnego materiału przeznaczonego na CRM partii BR1*

### **Literatura:**

[1] PN-EN ISO 17034:2017-03, Ogólne wymagania dotyczące kompetencji producentów materiałów odniesienia.

## NIEINWAZYJNE BADANIA RĘKOPISU CHOPINA: TAJEMNICE IMPROMPTU As-dur op. 29

**Barbara Wagner<sup>a</sup>, Ewa Bulska<sup>a</sup>, Tadeusz Tomaszewski<sup>b</sup>, Diana Długosz-Jasińska<sup>c</sup>**

<sup>a</sup> *Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych,  
ul. Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warszawa*

<sup>b</sup> *Uniwersytet Warszawski, Wydział Prawa i Administracji,  
Krakowskie Przedmieście 26/28, 00-927 Warszawa*

<sup>c</sup> *Muzeum Fryderyka Chopina w Narodowym Instytucie Fryderyka Chopina, Tamka 43,  
00-355 Warszawa  
e-mail: barbog@chem.uw.edu.pl*

W latach 2019-2020 w ramach projektu „Badania pismoznawcze rękopisów Fryderyka Chopina” (nr projektu ZP/NIFC-10/2019) przeprowadzono badania kryminalistyczne rękopisów Fryderyka Chopina zgromadzonych w kolekcji Muzeum Fryderyka Chopina w Warszawie. Były on częścią szerokiego programu prowadzonego przez Narodowy Instytut Fryderyka Chopina „Dziedzictwo Chopinowskie w otwartym dostępie”, finansowanego ze środków UE Program Operacyjny Polska Cyfrowa. Projekt wykonali specjaliści z kilku dziedzin, w tym z zakresu kryminalistycznych badań pisma ręcznego, fizykochemicznych badań dokumentów oraz muzykologii, reprezentujących Uniwersytet Warszawski, Polskie Towarzystwo Kryminalistyczne oraz Muzeum Fryderyka Chopina w Warszawie.

Skład pierwiastkowy jednego z rękopisów, który wzbudzał wątpliwości co do aktualnego stanu zachowania względem formy oryginalnej został wyznaczony dwiema metodami instrumentalnymi: XRF, X-Ray Fluorescence (TRACER SD-III, Bruker) oraz LA-ICP-MS, Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LSX-213, CETAC / NexION 300D, Perkin Elmer). Wyniki wstępnych badań XRF pozwoliły na potwierdzenie obecności atramentów żelazowo-galusowych oraz stwierdzenie wysokiej jednorodności głównego składu pierwiastkowego wszystkich przebadanych obszarów rękopisu. Zaskakująca była obecność baru (Ba) zidentyfikowanego na podstawie linii BaL $\alpha$ 1 (4,466 keV); BaL $\beta$ 1 (4,828 keV); BaL $\beta$ 2 (5,157 keV) oraz Ba LY1 (5,531 keV), którą jednak udało się powiązać z przeprowadzonymi zabiegami konserwatorskimi. W dalszych badaniach, wykorzystano konserwatorskie wskaźniki nasączone 4,7-difenylo-1,10-fenantroliną [1], które poddano analizie z zastosowaniem metody LA-ICP-MS. Uzyskane wyniki pozwoliły na wyodrębnienie 3 różnych atramentów o zmiennych proporcjach pierwiastków głównych (Cu, Fe) i pierwiastków śladowych (Co, Sr). Wizualizacja rozmieszczenia wybranych pierwiastków nie pozostawiła wątpliwości co do wtórnych ingerencji obecnych w rękopisie Impromptu As-dur op. 29.

### Literatura:

[1] B. Wagner, A. Czajka, *Talanta* 222 (2021) 121520.

# ZASTOSOWANIE MODYFIKOWANYCH MATERIAŁÓW KRZEMOORGANICZNYCH I WĘGLOWYCH PODCZAS OZNACZANIA PLATYNY Z WYKORZYSTANIEM TECHNIKI GF AAS

**Ryszard Dobrowolski, Rafał Olchowski, Joanna Dobrzyńska**

*Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych,  
Katedra Chemii Analitycznej, Pl. Marii Curie-Skłodowskiej 2, 20-031 Lublin  
e-mail: rdobrow@poczta.umcs.lublin.pl*

Głównym źródłem występowania związków platyny w środowisku jest działalność człowieka, przede wszystkim związana z ich zastosowaniem w medycynie (kompleksy antynowotworowe) i przemyśle samochodowym (katalizatory samochodowe). Wskutek tej działalności ilość związków platyny wprowadzanych do środowiska systematycznie rośnie. Zawartość platyny w glebach w pobliżu autostrad zawiera się w przedziale 15-50 µg/kg. Natomiast stężenie tego metalu szlachetnego w formie metabolitów cisplatyny, karboplatyny i oksaliplatyny w ściekach szpitalnych waha się w przedziale 0,23-762 µg/L. Związki platyny w środowisku ulegają przemianom w formy biodostępne i toksyczne dla organizmów żywych. Dlatego ciągły monitoring związków platyny w środowisku jest niezwykle istotny z punktu widzenia ochrony środowiska i zdrowia ludzi. W związku z tym poszukuje się czułych, prostych i tanich technik pomiarowych jego oznaczania, odpornych na efekty matrycowe [1-3].

Absorpcyjna spektrometria atomowa z atomizacją elektrotermiczną jest jedną z dość często wykorzystywanych technik pomiarowych podczas oznaczania śladowych ilości platyny w próbkach środowiskowych. Jednakże jej charakterystyka analityczna jest coraz częściej niewystarczająca do oznaczania śladowych ilości związków platyny, występujących w próbkach środowiskowych w obecności złożonej matrycy. Koniecznością staje się wprowadzenie dodatkowego etapu rozdzielania/wzbogacania przed oznaczaniem. Jedną z metod rozdzielania/wzbogacania jest ekstrakcja do fazy stałej, która opiera się najczęściej na wykorzystaniu porowatych adsorbentów. Do takich materiałów zalicza się nanomateriały krzemoorganiczne i węglowe, które charakteryzują się dobrze rozwiniętą strukturą porowatą i możliwością ich łatwej funkcjonalizacji. To z kolei pozwala na wprowadzenie licznych centrów aktywnych na ich powierzchnię zwiększających jej powinowactwo do jonów platyny, umożliwiających jednocześnie selektywny rozdział platyny od składników matrycy próbki oraz efektywne wzbogacenie śladowych ilości tego pierwiastka [1,2].

W referacie przedstawione zostaną procedury syntezy i modyfikacji nanomateriałów krzemoorganicznych i węglowych, ich krótka charakterystyka fizykochemiczna oraz optymalizacja procesu wydzielania i wzbogacania platyny na wybranych adsorbentach. Ponadto, zaprezentowane zostaną wyniki oznaczeń platyny w próbkach środowiskowych przeprowadzonych z wykorzystaniem techniki GF AAS po uprzednim wzbogaceniu i wydzieleniu platyny na uzyskanych nanomateriałach krzemoorganicznych i węglowych.

## **Literatura:**

- [1] R. Dobrowolski, A. Mróz, M. Otto, M. Kuryło, *Microchem. J.* 121 (2015) 18-24.
- [2] J. Dobrzyńska, M. Dąbrowska, R. Olchowski, E. Zięba, R. Dobrowolski, *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (2021) 105-302.
- [3] H. Wichmann, G. A. K. Anquandah, C. Schmidt, D. Zachmann, M. A. Bahadir, *Sci. Tot. Environ.* 388 (2007) 121-127.

# PORÓWNANIE CaF I GaF JAKO CZĄSTECZEK POMIAROWYCH DO OZNACZANIA FLUORU W PRÓBKACH BENZYNOWYCH TECHNIKĄ WYSOKOROZDZIELCZEJ ABSORPCYJNEJ SPEKTROMETRII CZĄSTECZKOWEJ W PŁOMIENIU

**Zofia Kowalewska, Karolina Brzezińska**

*Politechnika Warszawska, Wydział Budownictwa, Mechaniki i Petrochemii,  
ul. Łukasiewicza 17, 09-410 Płock  
e-mail: zofia.kowalewska@pw.edu.pl, zofia.kowalewska@gmail.com*

Specyficzne właściwości fluoru powodują, że jego oznaczanie z zastosowaniem większości technik analizy pierwiastkowej jest trudne lub niemożliwe [1]. Dlatego pojawienie się w pierwszej dekadzie XXI wieku wysokorozdzielczej absorpcyjnej spektrometrii cząsteczkowej ze źródłem emitującym promieniowanie ciągłe i płomieniem (HR-CS FMAS) lub piecem grafitowym (HR-CS GFMS) wzbudziło ogromne zainteresowanie. Wkrótce fluor stał się pierwiastkiem najczęściej oznaczanym za pomocą tych technik. Większość opublikowanych prac dotyczyła analizy na poziomie mg/kg, z zastosowaniem pieca grafitowego.

Celem referatu będzie porównanie monofluorków galu i wapnia, które badano jako cząsteczki pomiarowe do pośredniego oznaczania fluoru techniką HR-CS FMAS w próbkach benzynowych rozpuszczonych w ksylenie [1-2].

Na początku badań wszystko wskazywało na ogromną przewagę monofluorku galu (np. wg danych literaturowych [3] czułość wyższa o 2 rzędy wielkości dla GaF stosowanego w HR-CS GFMS). Ostatecznie, „pojedynek” wygrał monofluorek wapnia, o czym zdecydowały, między innymi:

- stosunkowo wysoka populacja cząsteczek CaF w bezpiecznym płomieniu C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-powietrze,
- dostępność gotowych do użycia wysokich stężeń Ca w postaci rozpuszczonej w oleju,
- charakter widma CaF (liczba, układ i wielkość pików odpowiadających przejściom rotacyjnym cząsteczki CaF),
- wyjątkowa stabilność linii bazowej w badanym zakresie 605.837-606.617 nm,
- brak interferencji spektralnych,
- charakter badanych próbek (mieszanki niskocząsteczkowych węglowodorów) i analitu w próbkach (niskocząsteczkowe fluorki alkilu) – brak dysocjacji i niebezpieczeństwa wytrącania osadów.

W wybranych warunkach stężenie charakterystyczne w oznaczeniach z zastosowaniem cząsteczek GaF i CaF wyniosło, odpowiednio, 3.2 i 6.0 mg/L, podczas gdy instrumentalna granica wykrywalności wyniosła, odpowiednio, 1 i 0.6 mg/L. Granica wykrywalności w przypadku większości badanych próbek benzynowych (alkilat, reformat, benzyny samochodowe, różne gatunki benzyn lotniczych) wyniosła 4 i 2 mg/L dla, odpowiednio, wariantu z GaF i CaF. Wyniki uzyskane za pomocą obu wariantów były zgodne. Rekomendowana metoda HR-CS FMAS z zastosowaniem CaF jako cząsteczki pomiarowej pozwala na szybką i taną identyfikację zanieczyszczenia benzyny fluorem.

## **Literatura:**

- [1] Z. Kowalewska, K. Brzezińska, J. Zieliński, J. Pilarczyk, *Talanta*, 227 (2021) 122205.
- [2] Z. Kowalewska, K. Brzezińska, zgłoszone do *Fuel*.
- [3] M. Resano, E. Garcia-Ruiz, M. Aramendia, M.A. Belarra, *J. Anal. At. Spectrom.* 34 (2018) 59-80.

***Konwersatorium Spektrometrii Atomowej, Białystok 6-8.09.2021***



# **SESJA SZKOLENIOWA ZARZĄDZANIE JAKOŚCIĄ BADAŃ**

*Konwersatorium Spektrometrii Atomowej, Białystok 6-8.09.2021*

## KALIBRACJA ANALITYCZNA – MITY I PRAWDY

**Paweł Kościelniak**

*Uniwersytet Jagielloński w Krakowie, Wydział Chemii, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków  
e-mail: pawel.koscielniak@uj.edu.pl*

Kalibracja analiz chemicznych jest bez wątpienia tym podstawowym zagadnieniem chemii analitycznej, któremu poświęca się stanowczo zbyt mało uwagi zarówno od strony naukowo-badawczej, jak i dydaktycznej. Daje się to zauważyć szczególnie w dzisiejszych czasach, w dobie fascynacji raczej nowymi instrumentami, technikami i materiałami praktycznie wykorzystywanymi do oznaczeń analitycznych, a nie koncepcjami metodologicznymi. Choć bez procesu kalibracyjnego nie jest możliwe wykonanie właściwie żadnej analizy, jego rola w praktyce analitycznej jest więc stopniowo marginalizowana, a wszelkie próby naukowego, kompleksowego podejścia do tej tematyki spotykają się bardziej z życzliwą wyrozumiałością niż z prawdziwym zainteresowaniem.

W konsekwencji, wokół zagadnień kalibracyjnych pojawiło się wiele sprzecznych, czy wręcz nieprawidłowych tez, co oczywiście utrudnia budowanie wspólnej platformy porozumienia na ten temat, a co gorsza, skutkuje niespójnym, a czasem nawet błędnym przekazem wiedzy z tego zakresu młodym pokoleniom chemików-analityków.

Celem prezentacji jest wskazanie tych aspektów tematyki kalibracyjnej, które są głównym przedmiotem wspomnianych nieporozumień i odniesienie się do nich na podstawie doświadczeń i wiedzy zdobytej przez autora w tej tematyce. Przede wszystkim zostanie podana oficjalna definicja kalibracji analitycznej i na tym tle wyjaśniona różnica pomiędzy pojęciami „kalibracja analityczna” a „kalibracja instrumentalna” i „standaryzacja”. W dalszej części wykład skupi się na próbie wyjaśnienia kilku podstawowych, a często „spornych” kwestii, mianowicie:

- analizy chemiczne można wykonywać bez stosowania kalibracji, czyli stosując metody bezkalibracyjne (lub inaczej absolutne),
- kalibracja analityczna dotyczy jedynie analizy ilościowej, a nie dotyczy analizy jakościowej,
- istnieje jedna powszechnie znana metoda kalibracyjna, a inne podejścia metodologiczne w tym zakresie są jedynie modyfikacjami tej metody, nie przynoszącymi znaczących korzyści analitycznych.

Rozważania zostaną zilustrowane przykładami wyników doświadczalnych otrzymanych metodami spektrometrii atomowej.

Wyjaśnienie powyższych kwestii będzie miało z natury rzeczy charakter częściowo subiektywny, a więc jego akceptacja lub brak akceptacji może się wyłonić jedynie na drodze wspólnej, rzeczowej dyskusji, do której autor serdecznie zachęca.

## SZACOWANIE NIEPEWNOŚCI POMIARU ANALITYCZNEGO – PRZYKŁAD PRAKTYCZNY

**Piotr Konieczka**

*Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii Analitycznej,  
ul. G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk  
e-mail: piotr.konieczka@pg.edu.pl*

Niepewność i spójność są podstawowymi właściwościami każdego wyniku analizy. Konieczne jest zatem, w stosunku do każdego wyniku pomiaru oszacowanie wartości niepewności oraz udokumentowanie jego spójności.

Niepewność występuje na każdym etapie procedury pomiarowej a jej oszacowanie to swego rodzaju wartość dodana wyniku analizy, która z jednej strony zwiększa jego miarodajność a z drugiej pozwala na określenie jego jakości.

Decydującym parametrem wpływającym na wartość niepewności wyniku oznaczenia jest ten, dla którego wartość niepewności jest największa. W związku z tym konieczne jest określenie źródeł oraz typów niepewności dla poszczególnych jednostkowych etapów procedury analitycznej, a ściślej dla każdej wielkości mierzonej.

Końcowy wynik analizy jest obciążony niepewnością złożoną z poszczególnych wartości niepewności dla wykorzystywanych w celu jego uzyskania pomiarów jednostkowych. Z tego to powodu niezbędnym jest „rozłożenie” każdej procedury pomiarowej na czynniki pierwsze w celu określenia każdego ze źródeł niepewności jak i ich wartości, które są obliczane jako niepewności standardowe.

W trakcie wystąpienia zaprezentowany zostanie przykład tworzenia budżetu niepewności dla procedury oznaczania zawartości ołowiu w próbce ciekłej z wykorzystaniem techniki atomowej spektroskopii absorpcyjnej z atomizacją w kuwecie grafitowej. Przedstawiony zostanie algorytm postępowania wraz z przykładami obliczeniowymi.

## POTWIERDZENIE WAŻNOŚCI WYNIKÓW W ANALIZIE PROTEOMICZNEJ

**Ewa Bulska, Andrzej Gawor, Anna Konopka**

*Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych,  
ul. Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warszawa  
e-mail: ebulska@chem.uw.edu.pl*

Niezbędnym elementem prowadzenia pomiarów jest stosowanie zasad metrologii oraz dbałość o wiarygodność uzyskiwanych wyników. Zgodnie z zapisami aktualnego wydania normy PN-EN ISO/IEC 17025:2018-02 „Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących” istotne jest zapewnienie i monitorowanie ważności wyników. W rozdziale 7.7 normy wskazano różne sposoby, jakie mogą być w tym celu zastosowane, między innymi stosowanie bieżącej kontroli jakości dla wybranych, krytycznych parametrów danej procedury pomiarowej. W niniejszym wystąpieniu omówiono scenariusz potwierdzenia ważności uzyskiwanych wyników w analizie proteomicznej.

Warto podkreślić, że typowy eksperyment proteomiczny obejmuje kilka etapów: przygotowanie próbki, rozdzielanie chromatograficzne jej składników, pomiar z wykorzystaniem wysokorozdzielczej spektrometrii mas oraz analizę bioinformatyczną danych. Warunki każdego z tych etapów mają istotny wpływ na końcowy wynik analizy, czyli identyfikację peptydów, a dzięki temu również białek. Zarówno pomiary pozwalające na identyfikację składników, jak i ich oznaczenie ilościowe wymagają stosowania wzorców, co w przypadku obecności w próbce kilku tysięcy białek nie jest możliwe. Stąd poszukuje się możliwości analitycznych pozwalających na porównywanie wyników niezależnych pomiarów mimo braku wzorców.

W niniejszej pracy zaproponowano sposoby monitorowania ważności wyników podczas prowadzenia badań proteomicznych. W tym celu wybrano zestaw istotnych parametrów walidacyjnych, których monitorowanie pozwala na wykrycie błędów i zmiennych podczas pomiaru w układzie wysokorozdzielczej spektrometrii mas, tych które mogą wpłynąć na końcowy wynik. Zaproponowane sposoby potwierdzenia ważności wyników wykorzystano podczas analizy proteomicznej wpływu leków fluorowanych na profil białkowy organizmu.

### **Literatura:**

[1] A. Gawor, A. Konopka, J. Torres, A. Ruszczyńska, E. Bulska, *Modern Analytical Chemistry* (2018) 25-30.

## STWIERDZENIE ZGODNOŚCI WYNIKU Z WYMAGANIEM I ZASADY PODEJMOWANIA DECYZJI W MYŚL WYMAGAŃ NORMY PN-EN ISO/IEC17025:2018-02

**Katarzyna Szymańska**

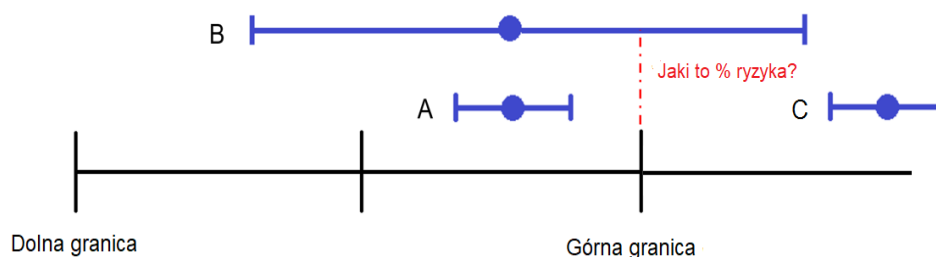
*isoeKSpert Katarzyna Szymańska,  
ul. gen. Kleeberga 36F, 05-200 Wołomin  
e-mail: kszymanska82@gmail.com*

Wyniki badań czy wzorcowań raportowane są przez laboratoria w określonym przez klienta celu i każdy wynik jest przez klienta oceniany pod kątem spełnienia jego oczekiwań / wymagań. Oczekiwanie klienta co do wydania stwierdzenia czy otrzymany wynik pozostaje w określonej relacji do zdefiniowanych wymagań (spełnia/nie spełnia, zgodny/niezgodny) może być wymaganiem klienta dla laboratorium, tak aby raport zawierał nie tylko wynik zleconego badania czy wzorcowania, ale również stwierdzanie zgodności wyniku pomiaru z mającymi zastosowanie wymaganiami/specyfikacjami.

Norma PN-EN ISO/IEC 17025 *Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących*, stanowiąca podstawę funkcjonowania wielu laboratoriów, wskazuje możliwość zamieszczania w sprawozdaniach z badań lub świadectwach wzorcowania stwierdzeń zgodności wyników otrzymanych w laboratorium z określonym przez klienta kryterium/wymaganiem. Aby możliwe było wydanie przez laboratorium stwierdzenie zgodności wyniku z określonym przez klienta wymaganiem, niezbędne jest poczynienie z klientem ustaleń w zakresie zasady podejmowania decyzji będącej regułą opisującą jak uwzględnić niepewność pomiaru przy określaniu zgodności wyniku, o ile zasada ta nie wynika z przepisów prawa, specyfikacji czy nie jest wskazana przez samego klienta.

Reguła opisująca wykorzystanie niepewności pomiaru przy stwierdzeniu zgodności jest elementem niezbędnym, aby laboratorium mogło udzielić klientowi jednoznacznej informacji, czy jego wynik badania/wzorcowania jest zgodny / niezgodny z określonym wymaganiem, ponieważ wynik pomiaru jest zawsze obarczony niepewnością. Nieuwzględnienie informacji o wartości niepewności w procesie stwierdzenia zgodności wyniku z wymaganiem, może spowodować podjęcie błędnej decyzji - np. akceptację wyniku niespełniającego wymagania/specyfikacji lub odrzucenie wyniku poprawnego (przydatnego).

Przy podejmowaniu decyzji związanych z przedstawianiem stwierdzeń zgodności z wymaganiami/specyfikacjami kluczowe znaczenie ma nie tylko to, jak uwzględnimy niepewność pomiaru ale również wartość tej niepewności. Rysunek 1 przedstawia dwa identyczne wyniki pomiaru A i B, uzyskane z różnymi niepewnościami oraz pomiar C. Niepewność rozszerzona wyniku pomiaru dla wyniku A leży całkowicie w granicach tolerancji ustanowionych dla tych pomiarów, a wynik C wraz z niepewnością rozszerzoną znajduje się całkowicie poza górną granicą tolerancji. Przypadki A i C są jednoznaczne. Jednak przypadek B, dla którego przedział niepewności rozszerzonej wykracza poza górną granicę tolerancji, wymaga dokładniejszej analizy, w tym przede wszystkim analizy, czy ten metoda pomiaru biorąc pod uwagę jej niepewność w stosunku do szerokości przedziału tolerancji (przedziału dopuszczalnych wartości właściwości), jest właściwa do zamierzonego zastosowania.

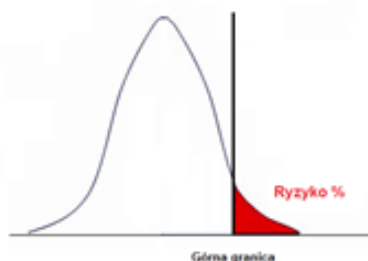


Rys. 1 Wyniki pomiarów z różnymi niepewnościami. Ryzyko stwierdzenia zgodności/niezgodności (ILAC-G8:09/2019)

W obszarze stwierdzeń zgodności z wymaganiami/specyfikacjami norma PN-EN ISO/IEC 17025 zaleca stosowanie przewodnika ISO/IEC Guide 98-4 (JSGM 106) *Uncertainty of measurement – Part 4: Role of measurement uncertainty in conformity assessment*, a dla akredytowanych laboratoriów szczególnie pomocnym będzie przewodnik ILAC-G8:09/2019 *Wytyczne dotyczące zasad podejmowania decyzji i stwierdzeń zgodności*.

W praktyce, wydanie 3 normy PN-EN ISO/IEC 17025 ukierunkowane jest na to, aby laboratorium mogło podejmować decyzje i przedstawiać stwierdzenia o zgodności/niezgodności wyniku pomiaru z uwzględnieniem oszacowanej niepewności pomiaru w sytuacji gdy klient oczekuje takiej „oceny” wyniku badania/pomiaru.

Zarówno laboratorium jak i klient musi być jednak świadomy, że stwierdzenie zgodności wyniku z wymaganiem z uwzględnieniem zasad podejmowania decyzji wiąże się z określonym ryzykiem błędnej akceptacji lub błędnego odrzucenia. Ryzyko błędnej akceptacji oraz ryzyko błędnego odrzucenia można rozpatrywać jako akceptowalny poziom zaufania do podejmowanej decyzji ponieważ ryzyko błędnego przyjęcia wyniku (błędne stwierdzenie zgodności z wartością graniczną) odpowiada części gęstości prawdopodobieństwa niepewności, która znajduje się poza zakresem tolerancji (Rysunek 2).



Rys. 2 Poziom ryzyka związane z niepewnością pomiaru (ISO/IEC Guide 98-4:2012 (JCGM 106))

„Ryzyko” związanym z zasadą podejmowania decyzji jest bezpośrednio kontrolowane przez odbiorców stwierdzeń zgodności (klienta laboratorium), ponieważ to klient określa/decyduje o wyborze zasady podejmowania decyzji, która ma być zastosowana przez laboratorium. W związku z tym to klient bierze na siebie ryzyko związane ze stwierdzeniami zgodności, czyli ryzyko błędnej akceptacji lub błędnego odrzucenia wyników.

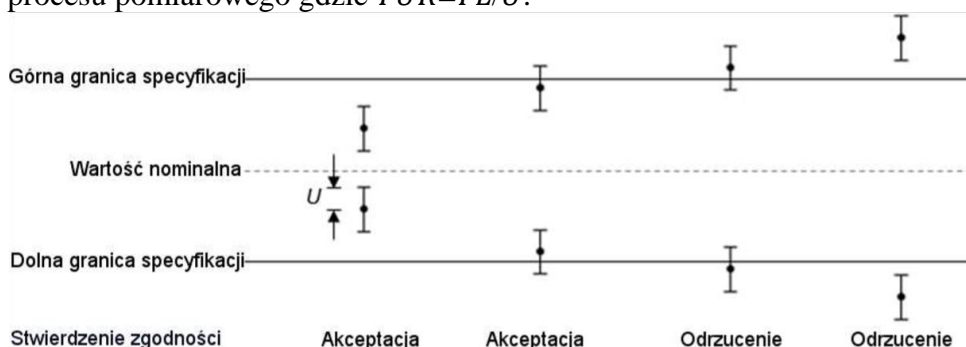
Ryzyko błędnej akceptacji lub błędnego odrzucenia wynikające z zastosowanej zasady podejmowania decyzji można określić za pomocą skomplikowanych obliczeń statystycznych, w praktyce jednak powszechnie stosuje się zasady podejmowania decyzji opisane w przewodnikach i w publikacjach naukowych, których algorytm zastosowania uwzględnia już określone poziomy ryzyka błędnej akceptacji/błędnego odrzucenia.

W praktyce powszechnie stosuje się zasady podejmowania decyzji oparte na:

- ❑ prostej akceptacji;
- ❑ uwzględnieniu pasma ochronnego (guard band).

Zasada prostej akceptacji jest z założenia binarną zasadą podejmowania decyzji, czyli wynik decyzji jest ograniczony do dwóch wyborów (spełnia, nie spełnia). W ramach zasad uwzględniających pasmo ochronne wyróżniamy zarówno binarne jak i niebinarne podejście do decyzji w zakresie stwierdzenia zgodności (gdy wynik decyzji może być wyrażony przy użyciu wielu określeń np. spełnia, warunkowo spełnia, warunkowo nie spełnia, nie spełnia).

Zasada prostej akceptacji, nazywana jest również „ryzykiem wspólnym”, ponieważ prawdopodobieństwo, że wynik pomiaru przekroczy granicę tolerancji /specyfikacji może wynosić nawet 50% w przypadku, gdy wynik ten znajduje się dokładnie na granicy tolerancji (przy założeniu symetrycznego normalnego rozkładu wyników pomiarów). Reguła ta polega na tym, że granica akceptacji (AL) jest taka sama jak granica tolerancji (TL) tj.  $AL = TL$ . Wynika z tego, że w zasadzie tej pasmo ochronne  $w = 0$ , a akceptacja następuje wtedy, gdy wynik pomiaru znajduje się poniżej granicy tolerancji/specyfikacji (Rysunek 3). Aby właściwe było zastosowanie tej reguły decyzyjnej, konieczne jest spełnienie warunku aby rozszerzona niepewność pomiaru obliczona zgodnie z wytycznymi *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement* była mniejsza niż 1/3 granic tolerancji ( $TUR > 3:1$ ), gdzie Test Uncertainty Ratio (TUR) jest to iloraz tolerancji TL wielkości mierzonej i 95% rozszerzonej niepewności pomiaru procesu pomiarowego gdzie  $TUR = TL/U$ .



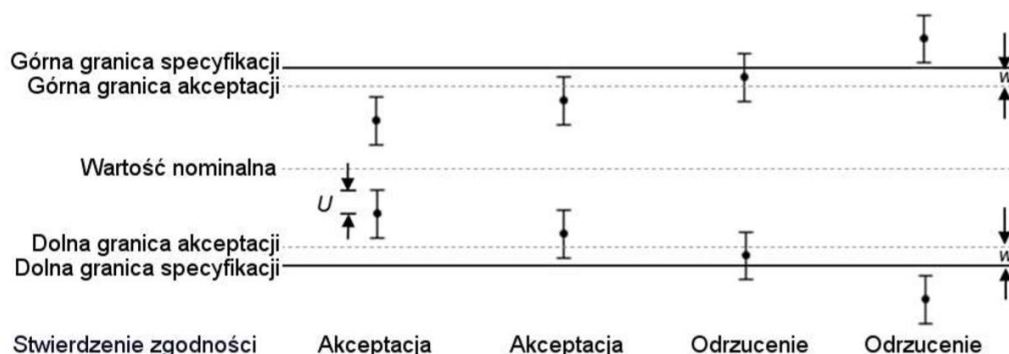
Rys. 3 Zasada prostej akceptacji (ILAC-G8:09/2019)

Przy zastosowaniu tej zasady podejmowania decyzji, wyniki pomiaru mogą być przedstawione jako:

Akceptacja (zgodny) – uzyskane wyniki mieszczą się w granicy danej tolerancji. Ryzyko błędnej akceptacji wynosi do 50% w przypadku wyników zbliżonych do granicy tolerancji.

Odrzucenie (niezgodny) - jeden lub więcej wyników jest poza granicą tolerancji. Ryzyko błędnego odrzucenia wynosi do 50% w przypadku wyników zbliżonych do granicy tolerancji.

Zasady oparte na uwzględnieniu pasma ochronnego (guard band) pozwalają na ustalenie strefy akceptacji i strefy odrzucenia. Zastosowanie pasma ochronnego może zmniejszyć prawdopodobieństwo podjęcia błędnej decyzji, gdyż jest to czynnik bezpieczeństwa wbudowany w proces decyzyjny pomiaru poprzez zmniejszenie przedziału akceptacji poniżej przedziału specyfikacji / granicy tolerancji, a jego wielkość najczęściej stanowi wartość niepewności rozszerzonej pomiaru przy prawdopodobieństwie rozszerzenia ok. 95% lub jej wielokrotność. W zasadach pasma ochronnego pasmo ochronne ( $w$ ) jest różne od zera ( $w \neq 0$ ) i wynosi  $w = TL - AL$  (Rysunek 5 i Rysunek 6). Oznacza to, że jeśli wynik pomiaru jest poniżej granicy akceptacji (AL), wówczas pomiar jest akceptowany jako zgodny ze specyfikacją.

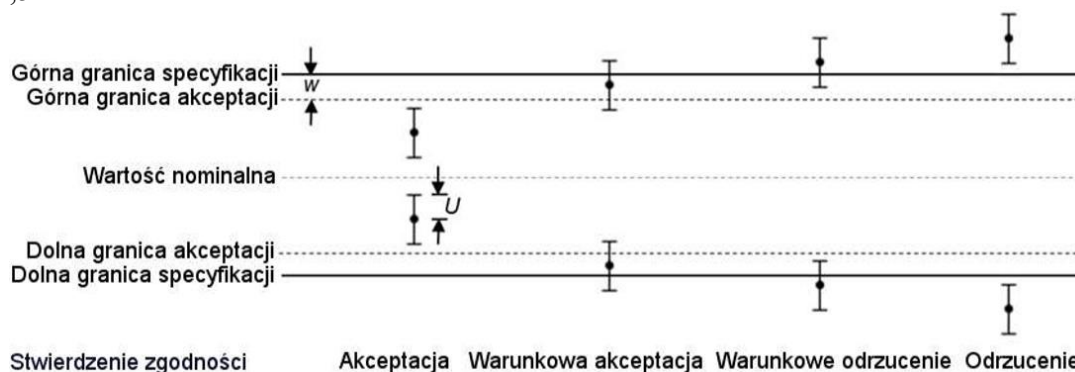


Rys. 5 Binarna zasada podejmowania decyzji z uwzględnieniem pasma ochronnego (ILAC-G8:09/2019)

Przy zastosowaniu tej zasady podejmowania decyzji, wyniki pomiaru mogą być przedstawione jako:

Akceptacja (zgodność) z uwzględnieniem pasma ochronnego  $U_{95}$  - pasmo ochronne stanowi wartość niepewności rozszerzonej, a wynik znajduje się w strefie akceptacji - klient i laboratorium ma pewność ok. 97,5 %, że wynik jest zgodny z wymaganiem/specyfikacją, a ryzyko błędnej akceptacji jest mniejsze niż 2,5%.

Odrzucenie (niezgodność) z uwzględnieniem pasma ochronnego  $U_{95}$  - przy zastosowanej zasadzie wynik pomiaru znajduje się w strefie odrzucenia - pewność stwierdzenia niezgodności tego wyniku z wymaganiem jest bliskie 97,5 %, a ryzyko błędnego odrzucenia jest mniejsze niż 2,5%.



Rys. 6 Niebinarna zasada podejmowania decyzji z uwzględnieniem pasma ochronnego (ILAC-G8:09/2019)

Przy zastosowaniu niebinarnej zasady podejmowania decyzji, wyniki pomiaru mogą być przedstawione jako:

Akceptacja (zgodność) gdy wynik pomiaru znajduje się przedziale akceptacji wyznaczonym w polu tolerancji, a ryzyko błędnej decyzji wynosi do 2,5%.

Warunkowa akceptacja gdy wynik pomiaru mieści się w polu tolerancji. Jednak część rozszerzonego przedziału niepewności pomiaru przekroczyła granice tolerancji, a gdy wynik pomiaru jest bliski granicy tolerancji, ryzyko błędnej decyzji wynosi do 50%.

Warunkowe odrzucenie gdy wynik pomiaru znajduje się poza granicami tolerancji. Jednak część rozszerzonego przedziału niepewności pomiaru znajduje się w polu tolerancji, a gdy wynik pomiaru jest bliski tolerancji, ryzyko błędnej decyzji wynosi do 50%.

Odrzucenie (niezgodność), gdy wynik pomiaru znajduje się w przedziale odrzucenia, a ryzyko błędnego odrzucenia wynosi do 2,5%.

Zasady pasma ochronnego opierają się na wielokrotności  $r$  rozszerzonej niepewności pomiaru  $U$ , gdzie  $w = rU$ . Najpowszechniej stosowaną wielokrotnością pasma ochronnego jest

$w = U$ , jednak szerokość pasma jest także elementem uzgodnień z klientem na etapie wyboru zasady podejmowania decyzji na potrzeby wydania stwierdzenia zgodności wyniku z określonym wymaganiem. Powiązanie wielokrotności rozszerzonej niepewności pomiaru  $U$  przyjmowanej jako pasmo ochronne, a ryzyko błędnej decyzji wynikające z zasady prezentuje tabela 1.

Zasada podejmowania decyzji	Pasma ochronne „w”	Ryzyko błędnej decyzji wynikające z zasady
6 sigma	3 U	< 1 ppm PFA
3 sigma	1,5 U	< 0.16% PFA
Zasada z ILAC G8:2009	1 U	< 2.5% PFA
ISO 14253-1:2017	0,83 U	< 5% PFA
Zasada prostej akceptacji	0	< 50% PFA
niekrytyczna	-U	wynik odrzucony dla wartości mierzonej większej niż $AL = TL + U$ <2,5% PFR
Określona przez klienta	rU	Klienci mogą zdefiniować dowolną wielokrotność r, aby zastosować je jako pasmo ochronne.

PFA - prawdopodobieństwo błędnej akceptacji (Probability of False Accept)

PFR - prawdopodobieństwo błędnego odrzucenia (Probability of False Reject)

*Tabela 1 Pasma ochronne i określone poziomy ryzyka błędnej decyzji (ILAC-G8:09/2019)*

Przedstawianie przez laboratorium stwierdzeń zgodności uzyskiwanych wyników z mającymi zastosowanie wymaganiami/specyfikacjami staje się coraz powszechniejsze w oczekiwaniach klientów laboratoriów i stanowi istotną pomoc przy podejmowaniu decyzji w innych obszarach systemu oceny zgodności jak np. inspekcja czy certyfikacja. Wymagania normy PN-EN ISO/IEC 17025:2018-02 w zakresie wydawania stwierdzeń zgodności bazujących na zasadach podejmowania decyzji łącznie z ryzykiem związanym z podjętą decyzją sprawiają, że klienci laboratoriów jak i inne zainteresowane strony otrzymują jednoznaczną, transparentną informację nie tylko o wyniku badania/pomiaru ale także „ocenę” wyniku, czyniąc go jeszcze bardziej przydatnym do wykorzystania.

#### Literatura

PN-EN ISO/IEC 17025:2018-02 *Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących*

ILAC-G8:09/2019 *Wytyczne dotyczące przedstawiania zgodności ze specyfikacją*

ISO/IEC Guide 98-4:2012 (JCGM 106) *Uncertainty measurement – Part 4: Role of measurement uncertainty in conformity assessment.*

# KOSAT



# KOMUNIKATY

## OZNACZANIE WANADU W PRÓBKACH WÓD I ROŚLIN Z WYKORZYSTANIEM ATOMOWEJ SPEKTROMETRII ABSORPCYJNEJ

**Joanna Dobrzyńska, Ryszard Dobrowolski**

*Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych,  
pl. Marii Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin  
e-mail: joanna.dobrzynska@poczta.umcs.lublin.pl*

Wanad jest pierwiastkiem wszechobecnym w przyrodzie, stanowi on około 0,02 % masy skorupy ziemskiej. Może występować na wielu stopniach utlenienia, od -1 do +5. Spotykany jest zarówno w formie oksykationów jak i oksyanionów. Liczne stopnie utlenienia, szybka hydroliza oraz polimeryzacja jonów zawierających wanad nadaje mu bardzo specyficzne cechy. W próbkach wodnych wanad występuje najczęściej w formie jonów wanadylowych oraz wanadanów. Stosunek ilości tych jonów zależy od siły jonowej oraz potencjału redox. Uznaje się, że V(V) jako wanadan jest bardziej toksyczny niż V(IV) obecny jako jon wanadylu.

Wanad wprowadzany jest do organizmu ludzkiego głównie z żywnością, gdyż wody nieskażone zawierają go niewiele (1-6 µg/L), jedynie w przypadku wód obecnych w skałach wulkanicznych jego stężenia są wyższe i wynoszą 40-100 µg/L.

Wanad obecny w wodach morskich na poziomie stężeń 0,2-29 µg/L jest pierwiastkiem koniecznym do prawidłowego rozwoju niższych organizmów żyjących w morzach. W przypadku organizmów wyższych stwierdzono, że sole wanadu są niezbędne do prawidłowego funkcjonowania licznych układów enzymatycznych, wpływają też na prawidłowy metabolizm glukozy. Jednakże podwyższone stężenia wanadu w organizmie człowieka działają toksycznie i kancerogennie [1]. Celowe jest zatem monitorowanie zawartości tego pierwiastka w żywności oraz wodach.

Zadanie to może być realizowane z wykorzystaniem GF AAS, w tym przypadku zalecane jest przeprowadzenie wstępnej modyfikacji kuwety grafitowej ze względu na tendencję wanadu do tworzenia węglików z grafitem kuwety, który to proces utrudnia atomizację analitu.

Możliwe jest również oznaczanie wanadu techniką F AAS jednakże ze względu na niewystarczającą czułość techniki wymagane jest wprowadzenie do procedury analitycznej etapu wzbogacania wanadu.

W niniejszym wystąpieniu przedstawiona zostanie propozycja modyfikacji kuwet grafitowych stosowanych do oznaczania wanadu w próbkach wód oraz próbkach pochodzenia roślinnego. Zaprezentowane zostaną też różnego typu (ekstrakcja do fazy stałej, ekstrakcja w punkcie zmętnienia, mikroekstrakcja dyspersyjna) procedury wzbogacania jonów wanadu przed jego oznaczeniem techniką F AAS oraz GF AAS.

### **Literatura:**

[1] E. Veschetti, D. Maresca, L. Lucentini, E. Ferretti, G. Citti, M. Ottaviani, *Microchemical Journal* 85 (2007) 80-87.

## ROZWIĄZANIE PROBLEMU OZNACZANIA ZAWARTOŚCI SIARKI W GRANULACIE MIEDZI METODĄ XRF

**Jacek Anyszkiewicz<sup>a</sup>, Tadeusz Gorewoda<sup>a</sup>, Justyna Kostrzewa<sup>a</sup>, Ewa Jamroz<sup>a</sup>,  
Dawid Szyba<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Metali Nieżelaznych,  
Centrum Chemii Analitycznej, ul. Sowińskiego 5, 44-100 Gliwice

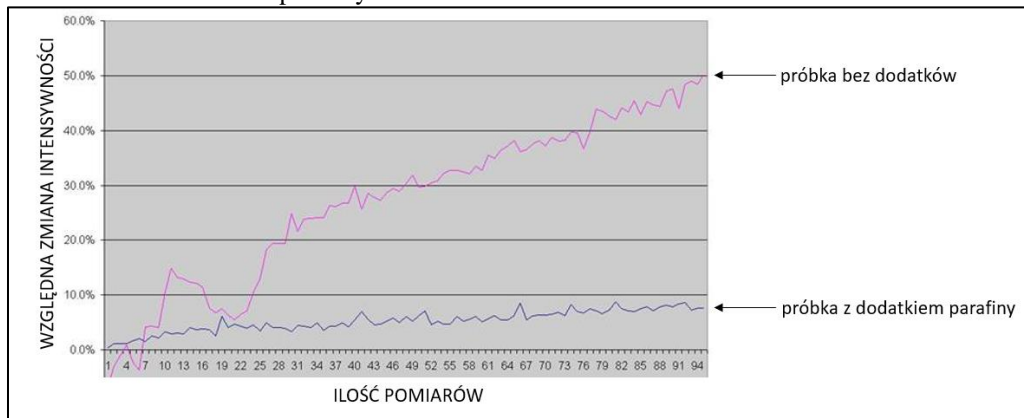
<sup>b</sup> Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny,  
ul. Konarskiego 18A, 44-100 Gliwice  
e-mail: jacek.anyszkiewicz@imn.lukasiewicz.gov.pl

Zawartość siarki jest jednym z najważniejszych monitorowanych parametrów w procesie produkcji miedzi. Jedną z postaci typowych próbek miedzi jest granulata, którego analiza metodą fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej (XRF) wymaga odpowiedniej preparatyki próbek (pomiar bezpośredni jest niemożliwy). Przeprowadzenie procedury preparatyki, obejmującej mielenie próbki z dodatkiem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , jako ścierniwa i prasowanie zmielonego materiału w pastylkę, jest rozwiązaniem pierwszego wyboru. W badaniach prowadzonych w Łukasiewicz – IMN zaobserwowano, iż podczas pomiaru tak przygotowanych pastylek wzrasta intensywność promieniowania fluorescencyjnego siarki. Skutkowało to m.in. uzyskaniem różnych wyników (z trendem rosnącym) po każdorazowym pomiarze tej samej próbki miedzi. Wzrost intensywności promieniowania rentgenowskiego dotyczył tylko siarki - dla pozostałych pierwiastków zmian nie zaobserwowano.

Długotrwała ekspozycja próbki nad lampą spektrometru (100 minut) wpływała na około 50% względną zmianę rejestrowanej przez detektor intensywności promieniowania siarki. Wzrost ten miał istotny wpływ na uzyskiwane wyniki zawartości siarki i uniemożliwiał powtórny pomiar próbki, co było szczególnie uciążliwe w przypadku próbek kalibracyjnych i kontrolnych, gdyż wymagało każdorazowego przygotowania nowej pastylki.

Przeprowadzone badania wykazały, że warunki panujące w spektrometrze podczas pomiaru, tj. promieniowanie rentgenowskie, wysoka temperatura oraz niskie ciśnienie powodowały migrację siarki na powierzchnię próbki (do obszaru głębokości informacji XRF) co uniemożliwiało otrzymanie ważnego wyniku. Na podstawie badań opracowano rozwiązanie, polegające na wprowadzeniu do próbek parafiny, która mocno ograniczyła zjawisko migracji siarki. Przeprowadzona seria prób potwierdziła stabilność próbek po wielokrotnym pomiarze metodą XRF.

Wykres względnej zmiany intensywności fluorescencyjnego promieniowania rentgenowskiego siarki w próbce miedzi bez i z dodatkiem parafiny.



*Konwersatorium Spektrometrii Atomowej, Białystok 6-8.09.2021*

## CE-ICP-MS/MS W BADANIU STABILNOŚCI I ODDZIAŁYWAŃ Z BIAŁKAMI SUROWICY KRWI LUDZKIEJ SUPERPARAMAGNETYCZNYCH NANOCZĄSTEK TLENKU ŻELAZA

**Magdalena Matczuk, Jacek Sikorski, Agnieszka Kamińska, Maciej Jarosz**

*Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii Analitycznej,  
ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa  
e-mail: mmatczuk@ch.pw.edu.pl*

Superparamagnetyczne nanocząstki tlenku żelaza (SPIONs, ang. *superparamagnetic iron oxide nanoparticles*) to nanomateriały, składające się z ferromagnetyków (np. magnetytu  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), które przy rozmiarze rdzenia mniejszym niż około 30 nm (wielkość jednej domeny magnetycznej) wykazują namagnesowanie jedynie w obecności zewnętrznego pola magnetycznego (superparamagnetyzm). Zakres możliwych zastosowań biomedycznych SPIONs jest niezwykle – zaaprobowane zostało ich zastosowanie kliniczne do obrazowania zmian nowotworowych za pomocą rezonansu magnetycznego. Z drugiej strony, prowadzone są liczne badania *in vitro* i *in vivo*, tak by w przyszłości nanomateriały te mogły pełnić funkcję tzw. teranostyków – stosowanych podczas jednego podania zarówno jako środki diagnostyczne, jak i terapeutyczne (np. w selektywnym nośnikowaniu leków, terapii hipertermicznej). Pomimo, że testy SPIONs zarówno na komórkach jak i na zwierzętach są zaawansowane, nadal brak jest odpowiednich metod pozwalających na ilościowe monitorowanie ich zmian w środowisku fizjologicznym, co mogłoby być korzystne dla przedklinicznej oceny ich zachowania *in vitro* lub *in vivo*.

Głównym celem przedstawionych badań było opracowanie metody opartej na połączeniu elektroforezy kapilarnej z tandemową spektrometrią mas z jonizacją w plazmie sprzężonej indukcyjnie (CE-ICP-MS/MS) do oznaczania SPIONs, badania ich stabilności oraz monitorowania oddziaływań z białkami surowicy krwi ludzkiej. Oprócz kluczowego etapu optymalizacji parametrów rozdzielania elektroforetycznego zaproponowano także oryginalną metodę jednoczesnej detekcji dwóch obciążonych interferencjami spektralnymi analitów, będącymi markerami SPIONs ( $^{56}\text{Fe}^+$ ) i białek ( $^{32}\text{S}^+$ ), opartą o zastosowanie tlenu jako gazu w komórce reakcyjno-kolizyjnej. Według naszej wiedzy jest to pierwsze zastosowanie CE-ICP- do tego celu [1].

*Podziękowania: Badania finansowane przez Narodowe Centrum Nauki w ramach projektu OPUS (2018/29/B/ST4/00178) i przez Politechnikę Warszawską w ramach programu Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza.*

### **Literatura:**

[1] J. Kruszewska, J. Sikorski, J. Samsonowicz-Górski, M. Matczuk, *Anal. Bioanal. Chem.* 412 (2020) 8145-8153.

## PLAZMA DO KWADRATU – NOWE SYSTEMY MIKROPLAZMOWE WPROWADZANIE PRÓBEK DO SPEKTROMETRÓW Z PLAZMĄ WZBUDZONĄ INDUKCYJNIE

**Piotr Jamróz, Krzysztof Gręda, Krzysztof Świdorski, Anna Dzimitrowicz, Maja Wełna,  
Paweł Pohl**

*Politechnika Wroclawska, Wydział Chemiczny,  
Katedra Chemii Analitycznej i Metalurgii Chemicznej,  
Wyb. Stanisława Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław  
e-mail: piotr.jamroz@pwr.edu.pl*

Wielkogabarytowe spektrometry z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP) są już rutynowo stosowane do analizy wielopierwiastkowej różnych rodzajów próbek. Zastosowanie rozpylaczy np. pneumatycznych pozwala na wprowadzenie do ICP aerozolu cieczy o określonej wielkości i rozkładu wielkości kropeł. Wadą tych systemów jest stosunkowo niska wydajność transportu analitu do ICP oraz duża ilość wprowadzanej wody w formie aerozolu [1,2]. Alternatywą dla tych systemów wprowadzania próbek ciekłych mogą być układy mikroplazmowe oparte na wyładowaniach jarzeniowych pod ciśnieniem atmosferycznym generowanych w kontakcie z przepływającą cieczą (APGD) [2-5] oraz wyładowania barierowe (DBD) [4]. Systemy plazmowe umożliwiają wydajną atomizację próbek oraz na wspomaganie plazmą chemiczne generowanie lotnych indywiduali (PA-CVG) [4]. Przewiduje się, że zastosowanie tych mikroplazmowych systemów pozwoli na znacznie czulsze i wolne od interferencji oznaczanie szeregu pierwiastków tworzących i nietworzących lotne indywiduali metodami ICP-MS lub ICP-OES [2-4].

W wystąpieniu przedstawiono kierunki rozwoju mikroplazmowych systemów wprowadzania próbek do spektrometrów ICP-OES lub ICP-MS. Zaprezentowano wyniki badań dotyczących konstrukcji oraz charakterystyki spektroskopowej i analitycznej mikroplazmowych atomizerów próbek ciekłych. Omówiono aspekty generowania lotnych indywiduali wspomaganie plazmą, w tym wpływ parametrów pracy i małowcząsteczkowych związków organicznych na odpowiedź analityczną, możliwe mechanizmy reakcji plazmochemicznych powstawania par i innych lotnych związków. Szczególną uwagę zwrócono na charakterystykę analityczną i spektroskopową systemów łączonych APGD/DBD z ICP-OES i ICP-MS, tj. APGD/DBD-ICP-OES/MS (systemy PLAZMA<sup>2</sup>).

*Podziękowania: Przedstawione badania zostały częściowo sfinansowane ze środków Narodowego Centrum Nauki (NCN) przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2019/33/B/ST4/00356.*

### **Literatura:**

- [1] M. Thompson, J.N. Walsh, *Inductively Coupled Plasma Spectrometry*, Second Ed., 1989, Blackie (London)
- [2] K. Świdorski, M. Wełna, K. Gręda, P. Pohl, P. Jamróz, *Anal. Bioanal. Chem.* 412 (2020) 4211-4219.
- [3] P. Pohl, P. Jamróz, K. Gręda, M. Górka, A. Dzimitrowicz, M. Wełna, A. Szymczycha-Madeja, *Anal. Chim. Acta* 1169 (2021) 338399.
- [4] P. Pohl, K. Gręda, A. Dzimitrowicz, M. Wełna, A. Szymczycha-Madeja, A. Leśniewicz, P. Jamróz, *TrAC Trends Anal. Chem.* 113 (2019) 234-245.
- [5] K. Świdorski, P. Pohl, P. Jamróz, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 34 (2019) 1287-1293.

## **CZY ZRÓŻNICOWANIE SPOSOBU PRZYGOTOWANIA PRÓBK I WYKORZYSTANIE RÓŻNYCH METOD DETEKCJI TO DROGA DO ŚLEDZENIA PRZEMIAN RODU W ŚRODOWISKU?**

**Joanna Kowalska, Ewa Biaduń, Beata Krasnodębska-Ostręga**

*Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa  
e-mail: askow@chem.uw.edu.pl*

Zainteresowanie badaniami mobilności, biodostępności i eko-toksyczności rodu to niewątpliwie konsekwencja szerokiego zastosowania tego pierwiastka w wielu gałęziach gospodarki i tym samym zwiększonej jego emisji do środowiska. Głównym źródłem rodu pozostają nadal katalizatory samochodowe, z których metal ten uwalniany jest w postaci submikro - lub mikro - drobin, następnie ulega rozdrobnieniu i przenika do gleby a z niej może być pobierany i akumulowany przez rośliny. Aby śledzić przemiany form metalicznych w bardziej mobilne i biodostępne formy jonowe, czy odwrotnie, konieczne jest dysponowanie narzędziami, które pozwalają na rozróżnienie form specjacyjnych tego pierwiastka. W podjętych badaniach, których celem było oznaczenie całkowitych zawartości rodu w matrycach roślinnych i glebowych, zdefiniowanie zawartości form jonowych i metalicznych w tkankach roślin czy sprawdzenie mobilności form jonowych i nanocząstek rodu w glebach, zastosowano zarówno różne scenariusze analityczne przygotowania próbek do badań, jak również dwie metody detekcji spektrometrię mas z plazmą indukcyjnie sprzężoną, jak i woltamperometrię z adsorpcyjnym zateżaniem analitu.

*Podziękowania: Badania były finansowane z Mikrograntu Wewnętrznego UW IDUB „Śledzenie przemian nanocząstek rodu w środowisku, badanie ich mobilności i biodostępności” (28.12.2020 –28.06.2021) nr PSP 501-D112-20-0004316.*

## ZASTOSOWANIE NATURALNYCH ROZPUSZCZALNIKÓW EUTEKTYCZNYCH (NADES) DO EKSTRAKcji METALI I METALONANOCZĄSTEK Z TKANEK ROŚLINNYCH

**Lena Ruzik**

*Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii Analitycznej,  
ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa  
e-mail: lena.ruzik@pw.edu.pl*

Spożywanie roślin jadalnych, które mogą pobierać i akumulować nanocząstki, może prowadzić do bezpośredniego oddziaływania nanocząstek na organizm człowieka. Badania wykazały, że warunki środowiskowe, w których hodowane są rośliny, znacząco wpływają na stężenie pierwiastków w roślinach [1]. Nanocząstki (NP) metali i tlenków metali są w ostatnich latach często stosowane w produktach przemysłowych i konsumenckich. Doprowadziło to do zwiększenia uwagi przy ocenie ich zachowania w środowisku. W tym kontekście ważne jest poszukiwanie nowych sposobów ekstrakcji nanocząstek z tkanek roślinnych.

Naturalne rozpuszczalniki eutektyczne (NADES) to klasa rozpuszczalników otrzymywana przez zmieszanie stałych związków, takich jak chlorek choliny, cukry, aminokwasy uzyskując mieszaninę eutektyczną o temperaturze topnienia znacznie niższej niż temperatura topnienia poszczególnych składników. NADES są z powodzeniem stosowane jako rozpuszczalniki do ekstrakcji metali z tkanek roślinnych [2]. Jak wynika z przedstawionych badań, NADES pozwalają na sprawne przygotowanie próbki do analizy wybranych nanocząstek.

Celem prowadzonych badań było wykorzystanie NADES jako ekstrahenta NP tlenków metali z materiału roślinnego. Do badań wybrano rzodkiewkę, rosnącą na podłożach zawierających nanocząstki: tlenku miedzi(II), tlenku ceru(IV) i tlenku tytanu(IV). Pierwszym etapem badania było sprawdzenie wpływu NADES na wymienione nanocząstki. W drugim etapie wybrane rozpuszczalniki NADES zastosowano jako ekstrahenty NP obecnych w rzodkiewce. Do określenia liczby i wielkości nanocząstek wykorzystano technikę spektrometrii mas z jonizacją w plazmie sprzężonej indukcyjnie z w trybie pojedynczej cząstki (SP-ICP-MS).

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że NP tlenku miedzi(II), niezależnie od zastosowanego rozpuszczalnika, nie występują w ekstrakcie. W roztworze obecna była tylko forma jonowa pierwiastka. Natomiast w korzeniu rzodkiewki akumulowane są nanocząstki tlenku ceru(IV) o większych rozmiarach, a w liściach o mniejszych rozmiarach. W przypadku nanocząstek tlenku tytanu(IV), uległy one aglomeracji i były obecne w niewielkiej ilości w liściach rzodkiewki, a akumulowały się głównie w korzeniu. Zastosowanie NADES jako ekstrahenta, umożliwiło ekstrakcję NP tlenków metali z materiału roślinnego [3].

*Podziękowania: Praca została sfinansowana przez Politechnikę Warszawską w ramach projektu NChem2.*

### **Literatura:**

- [1] S.C. Capaldi Arruda, A.L. Diniz Silva, R. Moretto Galazzi, R. Antunes Azevedo, M. A. Zezzi Arruda, *Talanta* 131 (2015) 693-705.
- [2] N. Osowska, L. Ruzik, *Food Anal. Methods* 12 (2019) 926-935.
- [3] M. Jakubowska, L. Ruzik, *Anal. Biochem.* 617 (2021) 114117.

## MALDI AS A ANALYTICAL TOOL FOR (BIO)COLLOIDS STUDY

**Paweł Piotr Pomastowski<sup>a</sup>, Bogusław Buszewski<sup>a,b</sup>**

<sup>a</sup>*Interdisciplinary Centre of Modern Technologies, Nicolaus Copernicus University in Toruń,  
4 Wileńska Str., 87-100 Toruń, Poland*

<sup>b</sup>*Chair of Environmental Chemistry and Bioanalytics, Faculty of Chemistry, Nicolaus  
Copernicus University in Toruń, 7 Gagarina Str., 87-100 Toruń, Poland  
e-mail: p.pomastowski@umk.pl*

Due to the constantly growing number of infections caused by pathogenic microorganisms, the development of fast, cheap, and at the same time effective and unambiguous methods of microbial identification is an extremely important aspect and challenge of modern science. The rapid development of molecular biology has enabled the use of a more precise diagnostic tool, which is the use of polymerase chain reaction (PCR), followed by sequencing of the conserved fragment of the 16S rRNA gene. Nowadays, 16S rRNA sequencing technique is considered as a „gold standard” in microorganism identification. Molecular biology methods are characterized by high sensitivity, accuracy, discriminatory power and reproducibility. However, next to the numerous advantages, there are many limitations. The main problems include a long analysis time of up to 3 days. This is mainly related with the fact that such research is usually carried out by specialized external institutions with qualified scientific staff, access to commercial databases and specialized equipment. In addition, the costs of analysis are so high that this technology can not to be used in routine diagnostics. At the same time, the problem is the limited number of available gene sequences in databases and the lack of strict criteria for the results interpretation.

An alternative to molecular biology techniques has proved to be matrix-assisted laser desorption ionization time-of-flight mass spectrometry (MALDI-TOF MS), which is a relatively new but very promising method for microorganisms identification. The use of soft ionization makes it possible to record the characteristic molecular profiles of the microorganism ("*fingerprints*"), which can be compared with the spectra deposited in the database, thus enabling identification of the microorganism. It is estimated that identification with the MALDI technique can reduce the cost of analysis by more than 50% per year compared to traditional techniques. The main advantages of this technology include the speed and simplicity of analysis, as well as the accuracy of the obtained results. Bacterial identification using MALDI-TOF MS has revolutionized the world of microbiological diagnostics, offering species level identification within minutes with accuracy that matches, and often outperforms, conventional identification systems [1].

*Podziękowania: This work was financially supported in the framework of the project “Advanced Biocomposites for Tomorrow's Economy BIOG-NET” (FNP POIR.04.04.00-00-1792/18-00). Paweł Pomastowski and Bogusław Buszewski are members of Toruń Center of Excellence “Towards Personalized Medicine”*

### **Literatura:**

[1] B. Buszewski, E. Maślak, M. Złoch, V. Railean-Plugaru, E. Kłodzińska, P. Pomastowski, *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 139 (2021) 116250.

## NOWA PROCEDURA POMIARU STOSUNKÓW IZOTOPOWYCH GERMANU W PRÓBKACH WÓD ORAZ MINERAŁÓW TECHNIKĄ MC-ICP-MS PO TWORZENIU LOTNYCH WODORKÓW

**Jakub Karasiński, Andrii Tupys, Ludwik Halicz, Ewa Bulska**

*Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych,  
ul. Żwirki i Wigury 101, 02-093 Warszawa  
e-mail: atupys@cnbc.uw.edu.pl*

German jest pierwiastkiem śladowym, jego średnia zawartość w skorupie ziemskiej, w skałach i minerałach wynosi około 1 mg/kg. Posiada pięć naturalnie występujących izotopów,  $^{70}\text{Ge}$ ,  $^{72}\text{Ge}$ ,  $^{73}\text{Ge}$ ,  $^{74}\text{Ge}$  and  $^{76}\text{Ge}$  o względnej abundancji 21,23; 27,66; 7,72; 35,94 oraz 7,45%. Mimo dużego zainteresowania zmianami składu izotopowego Ge, do tej pory opublikowano bardzo niewiele prac na ten temat, głównie ze względu na jego niską zawartość i szereg ograniczeń w możliwościach pomiarowych.

Przed przystąpieniem do analizy izotopowej Ge za pomocą wielodetektorowej spektrometrii mas z jonizacją w plazmie (MC-ICP MS), konieczne jest wydzielenie analitu. Etap ten ma na celu ograniczenie wpływu składników matrycy próbki na precyzję i prawdziwość wyniku pomiaru stosunku izotopowego.

Opracowano procedurę dokładnego pomiaru stosunków izotopowych Ge w wodach oraz próbkach geologicznych faz stałych z wykorzystaniem MC-ICP MS bezpośrednio po tworzeniu lotnych wodorków. Procedura polega na ekstrakcji germanu w układzie ciecz-ciecz w celu wyeliminowania innych pierwiastków mogących wpływać na rozkład wodorku germanu. Wykazano, że procesy ekstrakcji i odparowania nie powodują strat analitu, a tym samym na frakcjonowanie izotopowe. W celu korekty dryftu przyrządu pomiarowego i efektu dyskryminacji mas zastosowano technikę kalibracji naprzemiennej wzorzec-próbka. Rejestracja sygnału analitycznego w trybie czasowo-rozdzielczym umożliwiła wybór sygnałów o najlepszych parametrach oraz zwiększyła precyzję uzyskanych wyników. Kontrola pH za pomocą buforu octanowego zwiększyła czułość prawie 5-krotnie w porównaniu do warunków tworzenia wodorku germanu, proponowanych przez innych autorów. Warty podkreślenia jest to, że opracowana procedura jest znacznie prostsza i szybsza, nie wymaga pracochłonnego wydzielenia Ge z zastosowaniem żywic jonowymiennych, a dzięki wysokiej czułości pozwala na pomiary stosunków izotopowych Ge w materiałach o stosunkowo niskiej jego zawartości. Zmierzono wartości frakcjonowania izotopowego dla pary  $^{74}\text{Ge}/^{70}\text{Ge}$  w certyfikowanych materiałach odniesienia, dla których wartości oczekiwane były dostępne w bazie GeoREM. Wykazano, że poprawność oraz precyzja zaproponowanej procedury są równie dobre lub lepsze niż procedur opublikowanych wcześniej przez innych autorów i z powodzeniem zastosowano ją do analizy izotopowej próbek wody naturalnej o stosunkowo wysokiej zawartości germanu.

*Podziękowania: Autorzy dziękują dr Johnowi Molloyowi z Narodowego Instytutu Standaryzacji i Technologii (Stany Zjednoczone) za udostępnienie certyfikowanego materiału odniesienia NIST 3120a.*

## WIELOTOROWE WYKORZYSTANIE SPEKTROMETRII MAS W BADANIU POBIERANIA I METABOLIZMU METALI W WYBRANYCH ENDEMICZNYCH GATUNKACH ROŚLIN Z TERENÓW POKOPALNIANYCH PERUWIAŃSKICH ANDÓW

**Katarzyna Kińska<sup>a</sup>, Edith Cruzado-Tafur<sup>a,b</sup>, Lisard Torró<sup>b</sup>, Katarzyna Bierla<sup>a</sup>,  
Joanna Szpunar<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>*Institute of Analytical Sciences and Physical Chemistry for the Environment and Materials (IPREM), CNRS-UPPA UMR 5254, Pau, France*

<sup>b</sup>*Pontificia Universidad Católica del Perú (PUCP) – Av. Universitaria 1801, San Miguel  
Lima 32, Peru  
e-mail: k.kinska@univ-pau.fr*

Wiedza dotycząca związków chemicznych zaangażowanych w pobieranie i transport metali przez rośliny jest kluczem do zrozumienia procesów umożliwiających niektórym roślinom przystosowanie się do życia w ekstremalnych warunkach i wzrost na silnie skażonych obszarach pogórnicych. Rośliny te nie tylko gromadzą metale, ale także wypracowały mechanizmy chroniące przed negatywnymi skutkami nadmiernego ich stężenia. W związku z tym istnieje możliwość ich ewentualnego wykorzystania w oczyszczaniu skażonych terenów poprzez fitoremediację.

Opracowano wielotorowy schemat procedur z wykorzystaniem spektrometrii mas w celu porównania pobierania i transportu metali przez endemiczne gatunki roślin zebrane na terenach opuszczonych kopalń w rejonie Cajamarca w peruwiańskich Andach [1]. Wyniki oznaczania całkowitych zawartości metali w poszczególnych organach roślinnych skorelowano z charakterystyką gleby. Badania umożliwiły wytypowanie roślin charakteryzujących się najbardziej efektywną akumulacją metali i ich transportem do części nadziemnych [2]. Rozpuszczalne w wodzie związki metali o niskiej masie cząsteczkowej obecne w korzeniach, łodygach i liściach analizowano z wykorzystaniem dwóch metod rozdziału: ultrasprawnej chromatografii wykluczania (UPSEC) i oddziaływań hydrofilowych (HILIC). Warunki rozdzielania zostały tak zoptymalizowane, aby umożliwić bezpośrednie połączenie z detektorami ICP MS i ESI Orbitrap MS. W ekstraktach wodnych roślin *Nicotiana thyrsoflora*, *Puya* sp., *Arenaria Dygina* i *Hypericum Laricifolium*, które wyróżniały się najwyższymi współczynnikami translokacji, wykazano obecność różnych kompleksów Cu i Zn. W większości z nich, największy udział stanowiły połączenia z nikotianaminą, która jest ważnym ligandem biorącym udział w krótko- i długodystansowym transporcie metali w roślinie. Z kolei w *Hypericum Laricifolium* znaleziono nieznaną dotąd związek, będący dihydroksy pochodną nikotianaminy. Obserwacja podwójnej hydroksylacji nikotianaminy jest wyjątkowa i z pewnością zasługuje na dalszą uwagę, ponieważ proces ten jest prawdopodobnie kodowany genetycznie i za pośrednictwem enzymów.

*Podziękowania: Autorzy dziękują dr Timaná (Pontifical Catholic University of Peru, Peru) i mgr Gonzales Arce (Laboratory of Floristics of the Herbarium of the Natural History Museum of the Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Peru) za identyfikację taksonomiczną badanych roślin.*

### Literatura:

- [1] E. Cruzado-Tafur, L. Torró, K. Bierla, J. Szpunar, E. Tauler, *Journal of South American Earth Sciences* 106 (2021) 103107.  
[2] E. Cruzado-Tafur, K. Bierla, L. Torró, J. Szpunar, *Plants* 10 (2021) 241.

**Konwersatorium Spektrometrii Atomowej, Białystok 6-8.09.2021**

## OBRAZOWANIE ROZMIESZCZENIA PIERWIASTKÓW W MIKROPRÓBKACH WARSTW MALARSKICH METODĄ LA-ICP-MS JAKO BADANIE WSPIERAJĄCE IDENTYFIKACJĘ NIEORGANICZNYCH PIGMENTÓW W OBRAZACH OLEJNYCH PRZEŁOMU XIX I XX W.

**Luiza Kępa<sup>a</sup>, Zofia Żukowska<sup>b</sup>, Mikołaj Donten<sup>a</sup>, Anna Lewandowska<sup>c</sup>,  
Barbara Wagner<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> *Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa*

<sup>b</sup> *Politechnika Warszawska, Wydział Chemii, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa*

<sup>c</sup> *Muzeum Narodowe w Warszawie, al. Jerozolimskie 3, 00-495 Warszawa*

*e-mail: llinowska@chem.uw.edu.pl*

Szeroko pojmowane Dziedzictwo Kulturowe, opisywane w dokumentach UNESCO jako źródło kreatywności czerpiące z tradycji i przenikania się kultur, wymaga zachowania dla dobra obecnych i przyszłych pokoleń. Ze względu na obowiązujące wysokie standardy ochrony obiektów Dziedzictwa Kulturowego podkreślana jest konieczność stosowania metod możliwie nieinwazyjnych, która znajduje odzwierciedlenie także w tworzonych scenariuszach analitycznych. Identyfikacja pigmentów pozwala na określenie indywidualnej palety farb wykorzystywanych przez artystę, na gromadzenie cennych informacji o warsztacie malarskim, a w dalszej perspektywie może być wykorzystana jako narzędzie wspierające badania autentyczności dzieł, bądź poszukiwania informacji o proveniencji materiałów malarskich.

Niniejsze badania dotyczą identyfikacji pigmentów pobranych w formie mikropróbek pochodzących z obrazów polskich malarzy (O. Boznańskiej, J. Malczewskiego, J. Matejki), którzy byli czynni twórczo na przełomie XIX i XX wieku. Okres ten charakteryzował się dynamicznymi zmianami w produkcji materiałów malarskich. Wówczas wprowadzono na rynek szereg pigmentów, w tym: pigmenty chromowe ( $\text{PbCrO}_4$ /1816;  $\text{BaCrO}_4/\text{SrCrO}_4$ /1830;  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ /1838), pigmenty kobaltowe ( $\text{CoO} \cdot \text{ZnO}$ /1780;  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ /1852;  $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2$ /1859,  $\text{CoO} \cdot n\text{SnO}_2$ /1860), żółcień kadmową ( $\text{CdS}$ /1907) oraz biele ( $\text{ZnO}$ /1834;  $\text{TiO}_2$ /1921). W opisywanych badaniach zaproponowano trzyetapowe analizy przesiewowe, których celem było uzyskanie spójności interpretacyjnej zaproponowanej względem informacji o składzie molekularnym (spektroskopia Ramana) i pierwiastkowym (SEM-EDS i LA-ICP-MS) [1]. Badania dodatkowo wprowadzają możliwość odwołania się do danych o sposobie rozmieszczenia pierwiastków. W tym celu zaproponowano zastosowanie metody LA-ICP-MS, dzięki której możliwe było uzyskanie informacji o zawartości pierwiastków głównych i śladowych. W celu ustalenia indywidualnych preferencji dotyczących ulubionej palety farb wspomnianych artystów przebadano ponad 300 mikropróbek pobranych w trakcie konserwacji obrazów olejnych. Uzyskane wyniki zostaną omówione podczas prezentacji.

*Podziękowania: Badania były prowadzone w Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych Uniwersytetu Warszawskiego współfinansowanym przez Europejski Fundusz Rozwoju Regionalnego w ramach Operacyjnego Programu Innowacyjnej Gospodarki 2007-2013.*

### Literatura:

- [1] B. Wagner, L. Kępa, M. Donten, B. Wrzosek, G.Z. Żukowska, A. Lewandowska, *Microchem J.* 146 (2019) 279–285.

## OZNACZANIE ZAWARTOŚCI BORU, KRZEMU I CYRKONU W NOWYCH STOPACH GLINU

**Magdalena Knapik, Sylwia Kozłowicz, Jadwiga Charasińska, Agnieszka Czech**

*Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Metali Nieżelaznych, Centrum Chemii Analitycznej,  
ul. Sowińskiego 5, 44-100 Gliwice  
e-mail: magdalena.knapik@imn.lukasiewicz.gov.pl*

Glin jest trzecim najpowszechniej występującym pierwiastkiem w skorupie ziemskiej. W stanie czystym pierwiastek ten jest srebrzystobiałym metalem o niebieskawym odcieniu. Jest ciągliwy i kowalny. W czystej postaci jego właściwości mechaniczne są słabe. Można je jednak znacząco poprawić poprzez wprowadzanie dodatków stopowych [1]. W zależności od sposobu przeznaczenia stopy na bazie glinu można podzielić na: stopy do obróbki plastycznej zawierające do 5% pierwiastków stopowych (Cu, Mg, Mn, Zn, Si, Cr, Ti, Li) oraz stopy odlewnicze zawierające od 5% do 25% pierwiastków stopowych (Si, Cu, Mg, Zn i Ni). Stopy na bazie glinu ze względu na swoje właściwości znalazły wiele zastosowań i są używane do wyrobu szerokiej grupy produktów – od części karoserii i silników samochodów, przez poszycia i elementy konstrukcyjne samolotów, po części statków kosmicznych [2].

W dotychczas produkowanych stopach glinu bor nie występował ani jako składnik stopowy, ani nie było konieczności jego analizy jako potencjalnego zanieczyszczenia. Pierwsze dwuskładnikowe stopy glinu z borem pojawiły się na rynku w 2018 roku. Żadna z dostępnych na rynku norm nie uwzględnia sposobu oznaczania tego pierwiastka oraz właściwego sposobu przygotowania materiału do analizy. Kolejnym wybranym do analizy pierwiastkiem jest cyrkon. Norma PN-EN 14242:2005 [3] opisuje sposób przygotowania, do pomiarów techniką ICP-OES, stopów glinu zawierających w swoim składzie maksymalnie 2% Zr. Natomiast w analizowanych zaprawach glinu, zawartość Zr waha się od kilku do kilkunastu procent. Z kolei zawartość krzemu w stopach glinu oznaczano dotychczas techniką grawimetryczną. Ze względu na czasochłonność oraz pracochłonność tej klasycznej metody, podjęto próbę wykonania analizy krzemu na poziomie powyżej 1% techniką ICP-OES.

W ramach badań opracowano procedury analityczne do oznaczania boru, krzemu i cyrkonu, na poziomie od 0,001% do 20% w glinie i stopach glinu z wykorzystaniem techniki ICP- OES. Do oznaczania boru sprawdzono trzy sposoby przygotowania próbek do analizy. Najefektywniejszą metodą okazało się roztwarzanie próbek w mieszaninie kwasów ( $\text{HNO}_3$  :  $\text{HCl}$  :  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) pod chłodnicą zwrotną. Do oznaczania krzemu i cyrkonu zastosowano roztwarzanie w mieszaninie kwasów chlorowodorowego i azotowego(V) w układzie otwartym. Jakość opracowanych metod potwierdzono uzyskując poprawne wyniki oznaczania analizowanych pierwiastków w certyfikowanych materiałach odniesienia glinu oraz poprzez porównanie z wynikami uzyskanymi metodami klasycznymi.

### **Literatura:**

[1] Poradnik fizykochemiczny, WNT, Warszawa, 1974, s. 75-76.

[2] The Aluminium Association, <https://www.aluminum.org>

[3] PN-EN 14242:2005 Aluminium i stopy aluminium. Analiza chemiczna. Metoda optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą indukcyjnie sprzężoną, wersja polska.

## OZNACZANIE GERMANU W MATERIAŁACH ODPADOWYCH POCHODZĄCYCH Z POLSKICH HUT CYNKU

**Sylwia Kozłowicz<sup>a</sup>, Michał Drzazga<sup>b</sup>, Izabela Maj<sup>a</sup>, Justyna Kostrzewa<sup>a</sup>,  
Mateusz Ciszewski<sup>b</sup>, Patrycja Kowalik<sup>b</sup>, Karolina Goc<sup>b</sup>, Sebastian Kulawik<sup>c</sup>, Katarzyna  
Klejnowska<sup>c</sup>, Krzysztof Rajczykowski<sup>d</sup>, Wojciech Mikołajczak<sup>d</sup>, Adrian Radoń<sup>e</sup>**

*Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Metali Nieżelaznych, ul. Sowińskiego 5, 44-100 Gliwice*

<sup>a</sup> Centrum Chemii Analitycznej, <sup>b</sup> Centrum Hydroelektrometalurgii, <sup>c</sup> Centrum Hutnictwa,

<sup>d</sup> Centrum Ochrony Środowiska, <sup>e</sup> Centrum Materiałów Funkcjonalnych

*e-mail: sylwia.kozlowicz@imn.lukasiewicz.gov.pl*

German uznawany jest za pierwiastek krytyczny dla rozwoju gospodarki, ze względu na ograniczony dostęp do jego zasobów i stosowanie w strategicznych sektorach gospodarki. Używany jest przede wszystkim do produkcji: światłowodów, elementów optycznych do podczerwieni, elektroniki, paneli słonecznych oraz katalizatorów (wytwarzanie tworzyw sztucznych). Światowa produkcja germanu rafinowanego ze źródeł pierwotnych w 2020 roku wyniosła ok. 130 ton. Głównym źródłem pozyskiwania Ge są odpady hutnicze powstające przy przetwarzaniu koncentratów rud Zn-Pb lub rud Cu (~60% światowej produkcji) oraz popioły lotne - produkty spalania lub koksowania niektórych węgla bogatych w Ge (~40% światowej produkcji). Należy przy tym podkreślić, że w świecie odzyskuje się jedynie 3% Ge zawartego w surowcach Zn [1].

Projekt InTeGer, realizowany w Łukasiewicz – IMN, obejmuje opracowanie innowacyjnej technologii hybrydowej odzysku germanu z materiałów odpadowych pochodzących z polskich hut cynku. Z surowców zawierających min. 50 ppm Ge otrzymany zostanie koncentrat końcowy zawierający min. 10% Ge. Technologia będzie innowacyjna na skalę Polski i UE. W ramach dotychczasowych badań opracowano procedury półilościowej analizy materiałów zawierających Ge za pomocą fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej (XRF) i spektrometrii mas z wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-MS). Miało to na celu wstępne poznanie składu materiałów, dobór odpowiedniego sposobu przygotowania próbek, wybór linii analitycznych wolnych od interferencji w optycznej spektrometrii emisyjnej (ICP-OES) oraz wyselekcjonowanie izotopu germanu oraz izotopu wzorca wewnętrznego, najmniej narażonych na interferencje (ICP-MS). Spośród kilku sposobów przygotowania próbek stałych (gąbka Cu/Co, gąbka Cd, szlamy Larox, zgary z pieca podawczego) wybrano destylacyjne oddzielnice Ge jako  $\text{GeCl}_2$  z roztworu uzyskanego po stopieniu próbki z  $\text{Na}_2\text{O}_2$  w roztworzeniu stopu w kwasie azotowym(V). W przypadku próbek roztworów technologicznych (powstałych w wyniku hydrometalurgicznego przerobu próbek stałych) preparatyka oparta jest o destylacyjne oddzielnice Ge jako  $\text{GeCl}_2$ . Do ilościowego oznaczania zawartości Ge stosowano techniki ICP-OES (ze względu na liczne interferencje zrezygnowano ze stosowania techniki ICP-MS). W wyniku prac ostatecznie opracowano metody ilościowego oznaczania Ge na poziomie od 0,005% do 1,0% w próbkach stałych oraz od 1 mg/l do 500 mg/l w roztworach technologicznych z wykorzystaniem techniki ICP-OES [2].

*Projekt finansowany przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach programu Lider XI „Innowacyjna technologia odzysku germanu z odpadów polskiego hutnictwa cynku”.*

### Literatura:

[1] U.S. Geological Survey, Mineral commodity summaries 2020, 68-69 p.

[2] M. Drzazga, S. Kozłowicz, *Innowacyjna technologia odzysku germanu z odpadów polskiego hutnictwa cynku* Sprawozdanie nr 8104/I/21.

**Konwersatorium Spektrometrii Atomowej, Białystok 6-8.09.2021**

## BADANIE SPECJACJI PIERWIASTKÓW TOKSYCZNYCH W PRÓBKACH ŻYWNOŚCI CIEKŁEJ I STAŁEJ TECHNIKAMI SPRZĘŻONYMI LC/ICP-DRC-MS I ESI-MS/MS

**Wiktor Lorenc<sup>a</sup>, Danuta Baralkiewicz<sup>a</sup>, Dariusz Kruszka<sup>b</sup>, Piotr Kachlicki<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> *Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Zakład Analizy Śladowej,  
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań*

<sup>b</sup> *Instytut Genetyki Roślin Polskiej Akademii Nauk, ul. Strzeszyńska 34, 60-479 Poznań  
e-mail: wlorenc@amu.edu.pl*

Bezpieczeństwo żywności zależy od wielu czynników natury zarówno biologicznej jak i chemicznej. Jednym z najistotniejszych spośród tych czynników jest obecność w żywności potencjalnie toksycznych pierwiastków chemicznych. Toksyczność i biodostępność pierwiastków chemicznych nie zależy jedynie od dawki czy drogi podania, ale również od formy w jakiej dany pierwiastek dostaje się do organizmu. W związku z powyższym oznaczenie tylko całkowitej zawartości pierwiastków chemicznych w próbce żywności nie jest wystarczające w ocenie jakości produktów żywnościowych.

W ramach prezentowanych badań opracowano procedury analizy specjacyjnej As, Cr i Sb w próbkach żywności ciekłej (wody mineralne, smakowe oraz funkcjonalne) i procedury analizy specjacyjnej As w próbkach żywności stałej (algi i przetworzone produkty żywnościowe z alg). Dla wszystkich opracowanych procedur analizy ilościowej przeprowadzono walidację. Zapewniono spójność pomiarową a także oszacowano niepewność wyników pomiarów. W prowadzonych badaniach stosowano zaawansowane techniki sprzężone: wysokosprawną chromatografię cieczową połączoną ze spektrometrią mas z plazmą sprzężoną indukcyjnie (HPLC/ICP-MS) i ultrasprawną chromatografię cieczową połączoną z tandemową spektrometrią mas z jonizacją poprzez elektrorozpraszanie (UPLC/ESI-MS/MS).

W butelkowanych wodach mineralnych, smakowych i funkcjonalnych oznaczono As<sup>III</sup> i As<sup>V</sup>. Sb<sup>V</sup> oraz Cr<sup>VI</sup> oznaczono tylko w wodach mineralnych. Sb<sup>III</sup>, MMA oraz DMA nie wykryto w żadnej próbce wody. W butelkowanych wodach smakowych oraz funkcjonalnych oznaczono As<sup>B</sup> oraz wykryto Cr<sup>III</sup>. Metodą SEC/ICP-DRC-MS wykryto formy specjacyjne As, Cr i Sb w zakresie mas od 13,7 do <6,5 kDa.

W próbkach alg oznaczono całkowitą zawartość As w zakresie od (19,28 ± 0,45) do (72,6 ± 2,7) mg kg<sup>-1</sup>. Analiza specjacyjna arsenu w próbkach alg wykazała obecność takich form specjacyjnych jak: As<sup>III</sup>, As<sup>V</sup> i DMA. Oszacowano zawartość arsenu niezidentyfikowanego w ekstraktach z alg na poziomie od 27% do 100% całkowitego arsenu po ekstrakcji. Badania identyfikacji nieznanymi formami specjacyjnymi arsenu potwierdziły obecność w badanych próbkach 12 arsenocukrów oraz 8 prostych związków organicznych As.

Wyniki prowadzonych badań ukazują, że oznaczenie wysokich zawartości całkowitych pierwiastków w żywności nie musi być jednoznaczne z wysoką zawartością toksycznych form tych pierwiastków. Niemniej jednak obecność szerokiej gamy form specjacyjnych pierwiastków w żywności wskazuje na potrzebę dalszego prowadzenia podobnych badań.

*Badania finansowane w ramach projektu badawczego NCN: 2017/25/B/ST4/00374*

*Praca doktorska napisana na podstawie prezentowanych wyników badań została wyróżniona nagrodą Komitetu Chemii Analitycznej PAN za najlepszą pracę doktorską z zakresu chemii analitycznej w dziedzinie spektrometrii analitycznej.*

## BADANIE ODDZIAŁYWAŃ NANOCZĄSTEK ŻELAZA ZEROWARTOŚCIOWEGO Z TKANKAMI ROŚLIN ZA POMOCĄ TECHNIKI SP-ICP-QQQ-MS

**Justyna Wojcieszek<sup>a</sup>, Javier Jiménez-Lamana<sup>b</sup>, Stephane Mari<sup>c</sup>**

<sup>a</sup> *Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii Analitycznej,  
ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa*

<sup>b</sup> *Institute of Analytical Sciences and Physico-Chemistry for Environment and Materials  
(IPREM), CNRS-UPPA, UMR5254, Pau, France*

<sup>c</sup> *UMR 5004 Biochimie et Physiologie Moléculaire des Plantes, AGRO-M- INRA 2, Place  
Viala, 34060 Montpellier Cedex 1, France  
e-mail: jwojcieszek@ch.pw.edu.pl*

Ze względu na unikatowe właściwości fizyczne oraz chemiczne, nanocząstki (NPs) metali oraz ich tlenków odgrywają coraz większą rolę w produktach konsumenckich oraz przemyśle. Zjawisko to prowadzi do szybkiego rozwoju technologii ich opracowywania i produkcji, a także pojawiania się nowych zastosowań. Doprowadziło to z kolei do znaczącej emisji NPs do środowiska, skąd mogą być akumulowane przez rośliny jadalne, a w konsekwencji dostawać się do organizmu człowieka.

Celem projektu było określenie wpływu nanocząstek żelaza zerowartościowego (nZVI) na tkanki modelowej rośliny – *Arabidopsis thaliana*. nZVI są doskonałymi adsorbentami i fotokatalizatorami, dlatego zyskały szczególne zainteresowanie ze względu na ich skuteczność w usuwaniu zanieczyszczeń środowiskowych. nZVI wykorzystywane są do oczyszczania wód gruntowych oraz gleby in situ, co skutkuje ich kontaktem z roślinami i zwierzętami, prowadząc do nieznanymi efektów na organizm ludzki.

W pierwszym etapie badań prowadzona była hodowla roślin kontrolnych oraz w obecności nZVI dostarczanych w dwóch różnych formach – zawiesiny oraz proszku. Po zakończeniu hodowli, całkowita zawartość metalu oznaczana była za pomocą techniki spektrometrii mas z jonizacją w plazmie sprzężonej indukcyjnie z potrójnym analizatorem kwadropolowym (ICP-QQQ-MS), w celu określenia, czy i w jakim stopniu metal został pobrany przez analizowaną roślinę. Proces przygotowania próbki do analizy nie powinien mieć wpływu na właściwości NPs, dlatego sprawdzona została stabilność nZVI pod wpływem roztworów stosowanych w trakcie postępowania analitycznego. W kolejnym etapie rośliny poddane zostały trawieniu enzymatycznemu, w celu wydajnej ekstrakcji nZVI z matrycy roślinnej. Otrzymane roztwory analizowane były za pomocą ICP-QQQ-MS pracującym w trybie analizy pojedynczej cząstki (SP-ICP-QQQ-MS), co pozwoliło na uzyskanie informacji o rozmiarze nZVI pobranych przez roślinę, a także o zawartości nZVI i jonowych form żelaza. Możliwe było także monitorowanie przemian nZVI, takich jak rozpuszczanie lub aglomeracja. Otrzymane wyniki wykazały, że pobieranie oraz przekształcenia nZVI zależne są od ich formy użytej podczas hodowli rośliny.

*Podziękowania: Projekt wspierany finansowo przez Narodowe Centrum Nauki (grant nr 2018/31/N/ST4/02035).*

## SPECTROSCOPY APPROACH IN THE CHARACTERIZATION AND APPLICATION OF BIONANOCOMPOSITES

**Viorica Railean<sup>a</sup>, Pawel Pomastowski<sup>a</sup>, Bogoslaw Buszewski<sup>a,b</sup>**

<sup>a</sup>*Centre for Modern Interdisciplinary Technologies, Nicolaus Copernicus University in Torun,  
Wileńska 4, 87-100 Torun, Poland*

<sup>b</sup>*Department of Environmental Chemistry and Bioanalytics, Faculty of Chemistry, Nicolaus  
Copernicus University in Torun, Gagarina 7, 87-100 Torun, Poland  
e-mail: viorica.railean@umk.pl*

In recent years, nanotechnology involves almost every field of science (e.g. physics chemistry, biology, engineering etc.) that allows to make the life easier. The nanotechnology require to the measuring, monitoring, assembling and mediating at Nano scale by involving interdisciplinary approach for the structure, composition and stability characterization as well as medical area application [1]. In this fact, the researchers are encouraged continuously to design modern interdisciplinary technologies and methods. The spectroscopic methods such as: DLS/ZETA, FTIR, X-ray, Spectrofluorometer and Flow cytometry along with Microscopy methods, Spectrometric and Separation techniques summaries the complementary information regarding the nanomaterials [2]. Flow cytometers utilize lasers as light sources to produce both scattered and fluorescent light signals that are read by detectors and converted to the electronic signals allowing detail in studies of the immune system and other areas of cell biology [3].

The present study is coming to indeed shed further light onto innovative approach of (Bio) silver-nanocomposites concerning structure, organic coats onto/into silver core, stability of the biocolloids in time and influence of the concentrations on the physicochemical properties and effectiveness. In this fact, a several Spectroscopy methods have been involved to received detailed particulars of biological synthesized silver composites. The spectroscopic approach present the (Bio) silver-nanocomposites as a complex stable structure consists of crystal form of silver nanoparticles coated with organic deposits as well as Flow cytometry has shown a high antimicrobial effect at low concentrations. In another train of thoughts, ones nowadays increasing ecological problems have gained interest worldwide, the complex information obtained based on the complex spectroscopy analysis give a new scientific approach concerning the biologically synthesized nanoparticles naturally coated by organic core as well as their using in engineer (as a sensor) and medical area (e.g. skin infection).

*Podziękowania: This work was supported by the “Advanced biocomposites for tomorrow’s economy BIOG-NET” project (FNP POIR.04.04.00-00-1792/18-00) that is carried out within the TEAM-NET program of the Foundation for Polish Science.*

### References:

- [1] S. Bayda, M. Adeel, T. Tuccinardi, M. Cordani, F. Rizzolio, *Molecules* 25 (2019) 112.
- [2] A. Król, P. Pomastowski, K. Rafińska, V. Railean-Plugaru, B. Buszewski, *ACIS* 249 (2017) 37-52.
- [3] K.M. McKinnon, *Curr. Protoc. Immunol.* 120 (2018) 1-11.

## ZASTOSOWANIE TECHNIK SPEKTROMETRII ATOMOWEJ I CZĄSTECZKOWEJ DO OZNACZANIA STOPNIA ROZKŁADU ANTYBIOTYKÓW TRAKTOWANYCH ZIMNĄ PLAZMĄ ATMOSFERYCZNĄ

**Anna Dzimitrowicz<sup>a</sup>, Piotr Jamróz<sup>a</sup>, Agata Motyka-Pomagruk<sup>b</sup>, Dominik Terefinko<sup>a</sup>,  
Piotr Cyganowski<sup>c</sup>, Weronika Babińska<sup>b</sup>, Wojciech Śledź<sup>b</sup>, Paweł Pohl<sup>a</sup>, Magda Caban<sup>d</sup>**

<sup>a</sup> *Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii Analitycznej  
i Metalurgii Chemicznej, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław*

<sup>b</sup> *Uniwersytet Gdański, Międzyuczelniany Wydział Biotechnologii Uniwersytetu Gdańskiego  
i Gdańskiego Uniwersytetu Medycznego, Zakład Ochrony i Biotechnologii Roślin,  
ul. Abrahama 58, 80-307 Gdańsk*

<sup>c</sup> *Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny, Katedra Inżynierii Procesowej i Technologii  
Materiałów Polimerowych i Węglowych, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław*

<sup>d</sup> *Uniwersytet Gdański, Wydział Chemii, Katedra Analizy Środowiska,  
ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk*

*e-mail: anna.dzimitrowicz@pwr.edu.pl*

Antybiotyki są to substancje o aktywności antybakteryjnej, które są powszechnie stosowane w medycynie oraz weterynarii do zwalczania patogenów ludzi oraz zwierząt. Pomimo tego, że wykorzystywanie tych związków jest niezwykle zasadne, substancje te z łatwością przedostają się do środowiska wodnego, zwiększając występowanie zjawiska wielolekooporności wśród mikroorganizmów. W celu zminimalizowania wspomnianego niekorzystnego zjawiska wielolekooporności, należy zastosować procedury mające na celu oczyszczenie ścieków z tych związków. Niestety, obecnie stosowane do tego celu techniki oczyszczania, tj. np. osad czynny, charakteryzują się niewystarczającą efektywnością rozkładu tych związków. Odpowiedzią na ten problem może być zastosowanie zimnych plazm atmosferycznych, generowanych w wyniku inicjowania np. wyładowań jarzeniowych czy też wyładowań barierowych w systemach plazmotwórczych [1]. W ramach oceny możliwości zastosowania zimnej plazmy atmosferycznej do degradacji antybiotyków przetestowaliśmy modulowane za pomocą częstotliwości radiowej wyładowanie jarzeniowe (ang. *pulse-modulated radio-frequency atmospheric pressure glow discharge*). Traktowanym roztworem był wodny roztwór antybiotyku, tj. doksycykliny o stężeniu 31 mg/dm<sup>3</sup>. Stopień rozkładu tego związku organicznego oszacowano z zastosowaniem technik spektrometrii atomowej i cząsteczkowej (ATR FT-IR, UV/Vis). Stwierdzono, że generowanie tego rodzaju zimnej plazmy atmosferycznej w zdefiniowanych warunkach pracy autorskiego systemu plazmotwórczego prowadzi do 85% rozkładu doksycykliny, co określono z zastosowaniem techniki HPLC-DAD (Shimadzu). Ponadto, stosując technikę UPLC-MS/MS (Agilent) zdefiniowano produkty rozpadu analizowanego antybiotyku jako produkty utlenienia, powstające w śladowych stężeniach. Wyniki dotyczące utraty aktywności biologicznej testowanego roztworu potwierdzają skuteczność zastosowanego sposobu oczyszczania.

*Podziękowania: Przedstawione prace badawcze zostały wykonane w ramach realizacji projektu SONATA 15 (UMO-2019/35/D/ST8/04107), finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki (NCN).*

### Literatura:

[1] P. Jamroz, A. Dzimitrowicz, P. Pohl, *Plasma Process. Polym.* 15 (2018) e1700083.

## BADANIA ZMIAN EKSPRESJI BIAŁEK I ICH MODYFIKACJI W OBECNOŚCI LEKÓW FLUOROWANYCH

**Andrzej Gawor<sup>a</sup>, Anna Konopka<sup>a</sup>, Anna Ruszczyńska<sup>a</sup>, Julio Torres<sup>a</sup>,  
Zdzisław Gajewski<sup>b</sup>, Leszek Pączek<sup>c</sup>, Ewa Bulska<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> *Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych,  
ul. Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warszawa*

<sup>b</sup> *Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego, Wydział Medycyny Weterynaryjnej,  
ul. Nowoursynowska 100, 02-797 Warszawa*

<sup>c</sup> *Warszawski Uniwersytet Medyczny, Klinika Immunologii, Transplantologii i Chorób  
Wewnętrznych, ul. Nowogrodzka 59/1a, 02-006 Warszawa  
e-mail: agawor@chem.uw.edu.pl*

Blisko 25% komercyjnie dostępnych farmaceutyków zawiera przynajmniej jeden atom fluoru. Leki fluorowane są obecnie szeroko stosowane w medycynie do leczenia chorób psychicznych, infekcji i stanów zapalnych oraz również ostatnio w terapiach pacjentów zakażonych wirusem SARS-CoV-2 [1]. Podczas długoterminowej terapii możliwe jest zwiększenie zawartości fluoru w organizmie [2], ale ten fakt i jego konsekwencje dla organizmu nie są brane pod uwagę przez lekarzy. Rozważany jest tylko ogólny mechanizm metabolizmu leków. Powstaje jednak pytanie, czy cząsteczki leku zawierające fluor mogą reagować z innymi biocząsteczkami, takimi jak białka czy lipidy, zmieniając ich strukturę, a tym samym funkcję. W ostatnich latach pojawiły się niepokojące doniesienia na temat niepożądanych działań związanych z długoterminowym podawaniem leków fluorowanych między innymi: zerwanie ścięgna Achillesa po leczeniu antybiotykami fluorochinolonowymi czy objawy ostrego zawału mięśnia sercowego obserwowane u pacjentów leczonych fluoropirymidyną [2]. W związku z tym podjęto badania w kierunku potwierdzenia potencjalnych interakcji białko-fluor (lub jego metabolity) i ich konsekwencje dla organizmu ludzkiego. Przedmiotem badań są próbki tkanek szczurów z gatunku Wistar (*Rattus Norvegicus*). Badano grupę kontrolną i dwie grupy, którym podawano lek zawierający fluor (cinacalcet) w dawkach odpowiadających maksymalnemu ich spożyciu przez człowieka w ciągu 3 tygodni. Celem badań było przeprowadzenie różnicowej analizy proteomicznej oraz przypisanie odpowiedniego znaczenia biologicznego zidentyfikowanych białek o zmienionej ekspresji i ich udziału w szlakach metabolicznych organizmu. Badania proteomiczne wykonano z wykorzystaniem nano-UHPLC-ESI-(Orbitrap)MS/MS. Zidentyfikowano 29 białek, których ekspresja została zmieniona, porównując grupy badanych zwierząt (kontrola, 7 dni i 21 dni podawania leku). Dla przypisania odpowiedniego znaczenia biologicznego zidentyfikowanych białek, których ekspresja uległa zmianie, wykorzystano bazę danych KEGG (Kyoto Encyclopedia of Genes and Genomes), która jest zbiorem baz danych, które powstały w celu integracji genomicznych, chemicznych i systematycznych informacji na temat funkcjonowania systemów biologicznych i interakcji między nimi. Wykazano, że część zidentyfikowanych białek jest zaangażowana w procesy związane z syntezą białek w mitochondrium komórki, co może być przyczyną powstawania skutków ubocznych stosowania leków fluorowanych.

### Literatura:

- [1] G. E.-D. A. Abuo-Rahma, M. F. A. Mohamed, T. S. Ibrahim, M. E. Shoman, E. Samir, R. M. Abd El-Baky, *RSC Adv.* 10 (2020) 26895-26916.  
[2] A. Gawor, A. Konopka, A. Ruszczyńska, L. Pączek, Z. Gajewski, E. Bulska, *J. Anal. At. Spectrom.* 35 (2020) 1840-1847.

## CERTYFIKOWANE MATERIAŁY ODNIESIENIA DLA PRZEMYSŁU KRZEMOWEGO – PIERWSZY ETAP PROJEKTU SiRef

**Justyna Kostrzewa<sup>a</sup>, Jacek Anyszkiewicz<sup>a</sup>, Tadeusz Gorewoda<sup>a</sup>, Ewa Jamroz<sup>a</sup>,  
Agata Jakóbiak-Kolon<sup>b</sup>, Kjell Blandhol<sup>c</sup>**

<sup>a</sup>*Sieć Badawcza Łukasiewicz-Institut Metali Nieżelaznych, Centrum Chemii Analitycznej,  
Sowińskiego 5, 44 – 100, Gliwice,*

<sup>b</sup>*Politechnika Śląska, Wydział Chemiczny, ks. Marcina Strzody 9, 44-100 Gliwice*

<sup>c</sup>*Elkem ASA Technology Drammensveien 169, 0277 Oslo Norwegia  
e-mail: justyna.kostrzewa@imn.lukasiewicz.gov.pl*

Certyfikowane materiały odniesienia (CRM) to nierozłączny element analizy składu chemicznego we współczesnej kontroli jakości surowców i produktów. Niepodważalnym trendem ostatnich dwóch dekad jest zwiększenie wykorzystania szybkich, wielopierwiastkowych technik instrumentalnych (m.in. fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej) z możliwie największym uproszczeniem i skróceniem etapu preparatyki próbek. Tą tendencję widać także w laboratoriach firm zajmujących się produkcją materiałów krzemowych, stanowiących ważny element procesów produkcyjnych w budownictwie, stalownictwie i nowoczesnych technologiach takich jak elektronika, fotowoltaika itp.

Współpracując z firmą ELKEM, światowym liderem w produkcji materiałów krzemowych, zidentyfikowaliśmy istotną lukę w rynku CRM-ów, służących do kontroli analitycznej składu pyłu krzemionkowego (mikrokrzemionki), krzemu metalicznego oraz żelazokrzemu magnezowego. Krzem to pierwiastek szczególnie istotny dla strategii rozwoju Unii Europejskiej umieszczony na liście Critical Raw Materials [1]. To zapotrzebowanie stanowiło podstawę projektu badawczego SiRef, który od 2020 roku, jest realizowany w konsorcjum Łukasiewicz – IMN i ELKEM ze wsparciem uzyskanym w ramach Funduszy Norweskich [2].

W prezentacji zostaną przedstawione wybrane prace projektowe, które już zostały zrealizowane w ramach produkcji 8 CRM-ów dla trzech typów materiałów krzemowych: 3 pyłu krzemowego, 2 krzemu metalicznego oraz 3 żelazokrzemu magnezowego. Zaprezentowane zostaną zagadnienia, związane z realizacją procesu zgodnie z normą PN-EN ISO 17034 [3]. Obejmują one działania systemowe, takie, jak planowanie produkcji, jak i praktyczne rozwiązania w zakresie wytworzenia materiałów o pożądanym składach, badania jednorodności wybranych materiałów wszystkich trzech kategorii, rozwiązania zastosowane w ocenie stabilności krótko i długoterminowej oraz przygotowanie do procesu wyznaczenia wartości charakterystycznych w procesie analiz realizowanych w grupie laboratoriów za pomocą różnych metod analitycznych.

*The research leading to these results has received funding from the Norway Grants 2014-2021 via the National Centre for Research and Development*

### Literatura:

[1] List of Critical Raw Materials for the EU, Bruksela 2017.

[2] [www.silref.eu](http://www.silref.eu).

[3] Norma PN-EN ISO 17034:2017 Ogólne wymagania dotyczące kompetencji producentów materiałów odniesienia.

## **BADANIE FRAKCJONOWANIA IZOTOPOWEGO MAGNEZU BEZPOŚREDNIO PO ROZDZIELENIU CHROMATOGRAFICZNYM**

**Jakub Karasiński, Andrii Tupys, Ludwik Halicz, Ewa Bulska**

*Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych,  
ul. Żwirki i Wigury 101, 02-093 Warszawa, Polska  
e-mail: jkarasinski@cnc.uw.edu.pl*

Zjawisko frakcjonowania izotopowego polega na względnym podziale różnych izotopów danego pierwiastka pomiędzy dwie współistniejące fazy. Konsekwencją tego faktu jest zróżnicowanie składu izotopowego takich współistniejących faz. Rozwój wysokorozdzielczych układów spektrometrii mas umożliwił ilościowe opisanie tych niewielkich zmian, oraz wykorzystanie wyników do charakteryzacji wielu procesów zachodzących w przyrodzie.

Warunkiem otrzymania użytecznych wyników pomiarów stopnia frakcjonowania jest uzyskanie odpowiedniej precyzji pomiarów. W tym celu wykorzystuje się specjalnie zaprojektowane spektrometry oraz stosuje metody kalibracji pozwalające na ograniczenie wpływu dryfu instrumentu pomiarowego i efektu dyskryminacji mas. Niestety, aby procedury te były skuteczne konieczne jest ujednoczenie składu próbki i wzorca, co z reguły jest osiąganę poprzez wydzielenie danego pierwiastka z badanego obiektu i odrzucenie innych, przeszkadzających indywiduów chemicznych. W stosowanych procedurach wydzielenia najczęściej wykorzystywane są odpowiednio dobrane żywice jonowymienne. W najprostszym przypadku dochodzi do odwracalnego związania interesującego nas pierwiastka przy jednoczesnym wymyciu składników przeszkadzających, co w konsekwencji umożliwia wydzielenie czystej frakcji zawierającej analit. Warto podkreślić, że cały proces musi być prowadzony w taki sposób, aby na etapie wydzielenia nie spowodować frakcjonowania izotopowego, bądź kontaminacji próbki. W praktyce jest to czasochłonne i żmudne postępowanie, często wymagające pracy w warunkach bardzo czystego laboratorium.

W ramach realizowanego projektu opracowano procedurę pomiaru stosunku izotopowego magnezu bezpośrednio po jego rozdzieleniu chromatograficznym od pozostałych składników próbki. Zastosowano chromatografię jonową z połączonymi szeregowo detektorami konduktometrycznym i wielodetektorowym spektrometrem mas z jonizacją w plazmie. Zaproponowano nowatorski sposób kalibracji, rejestracji i integracji sygnałów, a także zaprezentowano elementy walidacji nowej procedury pomiarowej poprzez zastosowanie jej do pomiaru stosunku izotopowego Mg w materiałach geologicznych o znanym składzie izotopowym. Następnie zastosowano opracowaną metodę do pomiaru stosunku izotopowego Mg w częściach zielonych i chlorofilu roślin o różnym mechanizmie wiązania dwutlenku węgla.

*Podziękowania: Prace były realizowane w ramach projektów NCN „Opus”; Projekt UMO-2018/29/B/ST4/569/01710, w latach 2018–2021, oraz UMO-2014/13/B/ST4/04503, w latach 2015–2018.*



# **KOMUNIKATY w SESJI MŁODYCH SPEKTROSKOPISTÓW**

*Konwersatorium Spektrometrii Atomowej, Białystok 6-8.09.2021*

## ANALIZA WYBRANYCH ZANIECZYSZCZEŃ UWALNIANYCH Z MATERIAŁU OPAKOWANIOWEGO DO ŻYWNOSCI

**Natalia Jatkowska**

*Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii Analitycznej,  
ul. G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk  
e-mail: natalia.jatkowska@pg.edu.pl*

Głównymi założeniami stawianymi na etapie projektowania i wytwarzania materiałów opakowaniowych, które przeznaczone będą do przechowywania produktów żywnościowych są przede wszystkim te związane z zapewnieniem jak najlepszej ochrony produktów, warunkującej utrzymanie wszystkich właściwości prozdrowotnych oraz przedłużenie okresu ich przydatności. Niestety jednak pomimo wielu zalet jakimi charakteryzują się opakowania, mogą one stanowić źródło narażenia konsumenta na kontakt z różnego rodzaju ksenobiotykami. Zjawisko migracji małowcząsteczkowych składników tworzyw sztucznych znane jest już od wielu lat. Przeprowadzonych zostało wiele badań ukierunkowanych na zidentyfikowanie parametrów wpływających na intensyfikację tego procesu a także opracowano procedury umożliwiające identyfikację i ilościowe oznaczenie uwalnianych ze struktury opakowania związków [1]. Wśród najczęściej identyfikowanych związków można wyróżnić: bisfenol A (BPA), eter diglicydydowy bisfenolu A (BADGE) a także jego pochodne. Obecnie wiadomo, że większość z tych substancji wykazuje znaczną aktywność biologiczną i zaliczane są do grupy EDC (*Endocrine Disrupting Compounds*), czyli ksenobiotyków odpowiedzialnych za wywoływanie zakłóceń w prawidłowym funkcjonowaniu układu dokrewnego organizmu [2]. Wobec rosnących wymagań jakościowych a także zwiększającej się świadomości społeczeństwa o szkodliwości substancji dodawanych do tworzyw sztucznych istnieje potrzeba opracowywania nowych metodyk i narzędzi umożliwiających prowadzenie prac w tym obszarze badawczym. Istotnym aspektem jest zwłaszcza ustalenie poziomów zawartości zanieczyszczeń obecnych w spożywanej żywności jak i dokładne określenie ich wpływu na organizm konsumenta. Głównym celem przeprowadzonych badań było opracowanie nowej procedury umożliwiającej izolację i wzbogacenie wybranych analitów z próbek warzyw przechowywanych w różnego rodzaju materiałach opakowaniowych. Dodatkowo w celu określenia efektu toksycznego wywoływanego przez uwalniane ze struktury opakowania związki przeprowadzono badania z zastosowaniem testów biologicznych.

### **Literatura:**

- [1] Y. Sanchis, V. Yusà, C. Coscollà, *J. Chromatogr. A* 1490 (2017) 22-46.  
[2] N. Szczepańska, B. Kudlak, J. Namieśnik, *Anal. Chim. Acta* 1023 (2018) 1-21.

***Autorka jest laureatką konkursu Komitetu Chemii Analitycznej Polskiej Akademii Nauk na najlepszą pracę doktorską z zakresu chemii analitycznej w kategorii najlepsza praca doktorska za osiągnięcia w rozwoju i stosowania technik przygotowania próbek do analizy. Nagroda sponsorowana przez firmę WITKO Sp. z o.o.***

## ZASTOSOWANIE NOWOCZESNYCH NARZĘDZI ANALITYCZNYCH DO METABOLOMICZNEJ ANALIZY PRÓBEK MLEKA KOBIECEGO

**Dorota Garwolińska, Weronika Hewelt-Belka, Agata Kot-Wasik**

*Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, ul. G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk  
e-mail: dorota.garwolinska@pg.edu.pl*

Mleko kobiece zawiera ogromną ilość składników o zróżnicowanej strukturze i występujących na różnych poziomach stężeń. Pomimo znacznego udziału metabolitów zawartych w mleku kobiecych w ogólnej ilości składników odżywczych dostarczanych wraz z mlekiem matki, dopiero od niedawna wzbudziły one zainteresowanie naukowców. Z tego powodu wiedza na temat ich składu jest nadal znikoma i wymaga dalszych badań. Obecność metabolitów różniących się strukturą chemiczną, polarnością i poziomem stężenia, na którym występują sprawiła bowiem, że analiza próbek mleka ludzkiego stanowi wyzwanie dla chemika analityka. Jest to szczególnie istotne w niecelowanych badaniach metabolomicznych, w których izolacja jak największej liczby metabolitów z próbki biologicznej stanowi kluczowy etap procedury analitycznej.

Celem pracy było zastosowanie nowych technik analitycznych do analizy metabolomicznej próbek mleka kobiecego (*ang. human milk*, HM) w celu poszerzenia wiedzy o składzie metabolitów HM. Głównym osiągnięciem prowadzonych prac badawczych jest opracowanie, walidacja i zastosowanie dwóch metod analitycznych do charakterystyki metabolomicznego składu HM i porównania go ze składem mieszanek mlekozastępczych. Pierwsza z nowo opracowanych metod opiera się na zastosowaniu mikroekstrakcji do fazy stacjonarnej, chromatografii cieczowej i spektrometrii mas i pozwala na szybkie przesiewowe badanie lipidów mleka kobiecego. Opracowaną metodę zastosowano do charakterystyki lipidowego składu mleka kobiecego i do przeprowadzenia analizy porównawczej próbki mleka kobiecego, próbki mleka krowiego i próbki mieszanki mlekozastępczej.

W kolejnym etapie badań wyrównano stężenia lipidów, poprzez opracowanie nowej dwuetapowej ekstrakcji, opierającej się na zastosowaniu techniki ekstrakcji do fazy stałej i ekstrakcji ciecz-ciecz. Nowa procedura przygotowania próbki umożliwiała uzyskanie dwóch ekstraktów: ekstraktu zawierającego lipidy i ekstraktu zawierającego polarne metabolity. Dzięki temu możliwe stało się całościowe odwzorowanie metabolomu mleka ludzkiego. Zarówno ekstrakt zawierający lipidy, jak i polarne metabolity może być analizowany za pomocą techniki chromatografii cieczowej sprzężonej ze spektrometrią mas, przy zastosowaniu różnych układów chromatograficznych (w układzie faz odwróconych oraz oddziaływań hydrofilowych), a po wprowadzeniu niewielkich zmian w procedurze przygotowania próbek, ekstrakt polarnych metabolitów może być również analizowany za pomocą techniki spektroskopii magnetycznego rezonansu jądowego. Opracowaną procedurę analityczną zastosowano do zobrazowania zmian metabolomicznego składu mleka kobiecego i porównania profili polarnych metabolitów oraz lipidów próbek HM i mieszanek mlekozastępczych.

***Autorka jest laureatką konkursu Komitetu Chemii Analitycznej Polskiej Akademii Nauk na najlepszą pracę doktorską z zakresu chemii analitycznej w kategorii najlepsza praca doktorska w dziedzinie spektrometrii mas. Nagroda sponsorowana przez firmę Anchem Sp. z o.o. Sp. k.***

## ULTRACZULE OZNACZANIE RTĘCI W WODZIE I PRÓBKACH BIOLOGICZNYCH TECHNIKĄ RENTGENOWSKIEJ SPEKTROMETRII FLUORESCENCYJNEJ Z CAŁKOWITYM ODBICIEM PROMIENIOWANIA

**Marcin Musielak, Maciej Serda, Rafał Sitko**

*Uniwersytet Śląski w Katowicach, Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych, Instytut Chemii,  
ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice  
e-mail: mmusielak@us.edu.pl*

Niniejsza praca przedstawia wyniki badań zateżnienia i oznaczania ultra-śladowych ilości jonów Hg(II) w roztworach wodnych oraz próbkach biologicznych przy użyciu rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej z całkowitym odbiciem promieniowania (TXRF).

W wystąpieniu zaprezentowana zostanie metoda zateżnienia rtęci oparta na dyspersyjnej ekstrakcji do mikro-fazy stałej (DMSPE) przy zastosowaniu utlenionych nanorurek węglowych zmodyfikowanych tiosemikarbazydem (CNT-TSC) [1]. Uzyskane wyniki wskazują na wysoce selektywne właściwości adsorpcyjne CNT-TSC w stosunku do kationów rtęci. Ilościową adsorpcję tych jonów uzyskano zarówno dla wód wysoko zasolonych, jak również w obecności innych jonów w stutysięcznym nadmiarze w stosunku do analitu. Proces adsorpcji prowadzono w kwasowym środowisku (pH 2) przy bardzo małej dawce adsorbentu ( $1 \mu\text{g mL}^{-1}$ ) i krótkim czasie mieszania (10 min). Połączenie DMSPE z techniką TXRF pozwoliło uzyskać bardzo niską granicę wykrywalności wynoszącą  $2,6 \text{ pg mL}^{-1}$ . Analizę ilościową prowadzono zarówno przy zastosowaniu klasycznej krzywej wzorcowej, jak również wzorca wewnętrznego bez konieczności przygotowywania próbek kalibracyjnych. Niniejsza metoda została poddana walidacji przy użyciu próbek wzbogacanych wód oraz certyfikowanych materiałów odniesienia, tj. wody morskiej oraz materiałów biologicznych (tkanki homara, kormorana, śledzia oraz dorsza). Uzyskane odzyski mieściły się w granicach 96-108%.

*Podziękowania: Badania finansowane w ramach grantu NCN 2018/31/B/ST4/00041*

### **Literatura:**

[1] M. Musielak, M. Serda, E. Talik, A. Gagor, J. Korzuch, R. Sitko, *J. Anal. At. Spectrom.* 36 (2021) 1533-1543.

## ZASTOSOWANIE PÓŁPRZEWODNIKÓW W FOTO-REDUKCJI Cr(VI) W WODACH – BADANIA MODELOWE

Krzysztof Drwał, Beata Krasnodębska-Ostręga

Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, ul Pasteura 1, 02-093 Warszawa  
e-mail: kdrwal@chem.uw.edu.pl

Niedającą się uniknąć konsekwencją rozwoju przemysłu jest zanieczyszczenie środowiska chromem. Chrom (VI) jest produktem reakcji utleniania w zbiornikach wodnych. Ta forma chromu jest toksyczna i rakotwórcza, dlatego też poszukiwane są sposoby skutecznej remediacji zbiorników wodnych, wykorzystujących naturalne procesy, które mogą być przyspieszane specjalnie zaprojektowanymi układami. Poznane są sposoby adsorpcji Cr(III) na minerałach wapniowych [1], a także fotokatalitycznej redukcji Cr(VI) z zastosowaniem półprzewodników (np. FeOOH) [2]. Przeprowadzono badania potwierdzające adsorpcję Cr(III) na węglanie wapnia. Zaadsorbowany chrom wykazuje większą „odporność” na utlenienie pod wpływem światła UV w porównaniu do rozpuszczonej formy [3]. Sprawdzone trzy różne półprzewodniki (FeOOH, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, WO<sub>3</sub>) w różnych warunkach naświetlania wspomagające foto-redukcję Cr(VI). Najbardziej wydajna redukcja zachodzi pod wpływem światła słonecznego w obecności tlenku wolframu (VI) w kwaśnym roztworze [4]. Specjacja chemiczna chromu wyznaczana była metodą chromatografii cieczowej z detekcją UV Vis.

*Podziękowania: Dziękuję Pani mgr Karolinie Staluszce oraz mgr Natalii Nowak za współpracę przy prowadzeniu badań.*

### Literatura:

- [1] S. Elabbas, L. Mandi, F. Berrekhis, M. Pons, J. Leclerc, N. Ouazzani, *J. Environ. Manag.* 166 (2016) 589-595.
- [2] M. Samarghandi, J. Yang, O. Gahi, M. Shirzad-Siboni, *Environ. Technol.* 36 (2015) 1132-1140.
- [3] N. Nowak, *praca magisterska: Wpływ minerałów wapniowych na specjację chromu w warunkach fotolizy*, WCh UW 2019.
- [4] K. Staluszka, *praca magisterska: Zastosowanie półprzewodników w foto-redukcji Cr(VI) - badania modelowe*, WCh UW 2020.

## ZASTOSOWANIE MODYFIKOWANYCH NANOWĘGLI CMK-3 DO WZBOGACANIA Cr(VI) PRZED OZNACZANIEM Z WYKORZYSTANIEM TECHNIKI HR-CS GF AAS

**Rafał Olchowski, Ryszard Dobrowolski**

*Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych,  
Katedra Chemii Analitycznej, Pl. Marii Curie-Skłodowskiej 2, 20-031 Lublin  
e-mail: rdobrow@poczta.umcs.lublin.pl*

Cr(VI) stanowi najbardziej toksyczną formę tego pierwiastka, co wynika z jego wysokiego potencjału utleniającego oraz możliwości przekraczania barier biologicznych. Poza tym, znaczna ilość związków Cr(VI) jest bardzo dobrze rozpuszczalna w wodzie, co skutkuje jego dużą mobilnością w środowisku i biodostępnością. Chroniczne narażenie na działanie Cr(VI) może prowadzić do chorób dermatologicznych, a także narządów wewnętrznych, w tym do powstawania nowotworów. Do wód naturalnych Cr(VI) przedostaje się przede wszystkim wraz ze ściekami przemysłowymi. Dlatego tak ważny jest monitoring Cr(VI) w wodach naturalnych. Oznaczenie tej formy specjacyjnej chromu w próbkach wód naturalnych może być z powodzeniem przeprowadzone z wykorzystaniem metod spektroskopii atomowej po wstępnym rozdzieleniu różnych form tego pierwiastka. W tym celu można wykorzystać rozdział chromatograficzny lub selektywną adsorpcję na stałym adsorbencie [1-3].

Selektywny rozdział i wzbogacanie analitu może być przeprowadzone z wykorzystaniem uporządkowanych mezoporowatych nanowęgli aktywnych o symbolu CMK-3. Ich uporządkowana struktura porowata pozwala na szybkie ustalenie się stanu równowagi adsorpcyjnej, nawet względem jonów Cr(VI), i skrócenie etapu wydzielania/wzbogacania analitu. Ponadto, nanowęgłe CMK-3 posiadają wysoce rozwiniętą powierzchnię właściwą (nawet 1500 m<sup>2</sup>/g), która w łatwy sposób ulega modyfikacjom. Dzięki temu możliwe jest wprowadzenie na powierzchnię CMK-3 dużej liczby centrów aktywnych, zwiększających powinowactwo nanowęgla do jonów analitu [4].

W komunikacie zostanie przedstawiona synteza nanowęgla CMK-3 modyfikowanego nanocząstkami ZrO<sub>2</sub> i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oraz charakterystyka fizykochemiczna otrzymanego materiału. Ponadto, zostaną zaprezentowane wyniki badań dotyczących optymalizacji procesu adsorpcji jonów Cr(VI) na uzyskanym materiale węglowym (wpływ pH, kinetyka, izotermy adsorpcji, wpływ jonów konkurencyjnych), desorpcji chromu z badanych nanowęgli oraz możliwość ich zastosowania do wzbogacania jonów Cr(VI) z próbek wód naturalnych przed oznaczeniem z wykorzystaniem techniki HR-CS GF AAS.

### **Literatura:**

- [1] D.E. Kimbrough, Y. Cohen, A.M. Winer, L. Creelman, C. Mabuni, *Crit. Rev. Environ. Sci. Tech.* 29 (1999) 1-46.
- [2] C. R. China, M.M. Maguta, S.S. Nyandoro, A. Hilonga, S.V. Kanth, K.N. Njau, *Chemosphere* 254 (2020) 1-15.
- [3] P.C. Nagajyoti, K.D. Lee, T.V.M. Sreekanth, *Environ. Chem. Lett.* 8 (2010) 199-216.
- [4] M.R. Benzigar, S.N. Talapaneni, S. Joseph, K. Ramadass, G. Singh, J. Scaranto, U. Ravon, K. Al-Bahily, A. Vinu, *Chem. Soc. Rev.* 47 (2018) 2680-2721

## WALIDACJA METODY OZNACZANIA FLUORU W ALKILACIE TECHNIKĄ HR-CS FMAS Z WYKORZYSTANIEM MONOFLUORKU WAPNIA JAKO CZĄSTECZKI POMIAROWEJ

**Karolina Brzezińska<sup>a</sup>, Zofia Kowalewska<sup>a</sup>, Hanna Laskowska<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> *Politechnika Warszawska, Wydział Budownictwa, Mechaniki i Petrochemii,  
ul. Łukasiewicza 17, 09-410 Płock, <sup>b</sup>Warter Fuels S.A., ul. Chemików 5, 09-411 Płock  
e-mail: karolina.brzezinska@pw.edu.pl*

Alkilat, produkt procesu alkilacji, jest jednym z najważniejszych strumieni węglowodorowych do komponowania benzyn, cennym ze względu na wysoką liczbę oktanową oraz niską zawartość siarki i olefin. Alkilacja może być prowadzona w stosunkowo łagodnych warunkach (temperatura poniżej 50°C, ciśnienie poniżej 30 barów), jeśli katalizatorem jest stężony kwas fluorowodorowy. Natomiast obecność związków fluoru w produkcie końcowym jest niepożądana ze względu na ich silne właściwości korozyjne. Prawidłowo pracująca instalacja wytwarza produkt, który nie zawiera więcej niż kilka mg L<sup>-1</sup> fluoru. W przypadku zakłóceń pracy instalacji mogą powstawać znaczne ilości trudnych do usunięcia fluorków organicznych, które częściowo przedostają się do alkilatu. Zanieczyszczony alkilat może zawierać fluor na poziomie kilkudziesięciu - kilkuset mg L<sup>-1</sup>.

Wysokorozdzielcza spektrometria cząsteczkowa ze źródłem emitującym promieniowanie ciągłe (HR-CS MAS) jest popularną techniką oznaczania fluoru w różnych materiałach. Szeroko stosowany jest zwłaszcza wariant z atomizacją w piecu grafitowym (HR-CS GF MAS). Technika płomieniowa (HR-CS F MAS) jest rzadziej wykorzystywana ze względu na niższą czułość i wykrywalność, natomiast jej zaletą jest to, że jest szybsza i mniej skomplikowana.

Celem referatu jest przedstawienie walidacji metody oznaczania fluoru w alkilacie techniką HR-CS F MAS z płomieniem acetylen - powietrze. Alkilat analizowano po rozpuszczeniu w ksylenie (1:4 m:v) uproszczoną metodą dodatku wzorca. Jako cząsteczkę pomiarową wykorzystano wystarczająco stabilny monofluorek wapnia (energia wiązania 527 kJ mol<sup>-1</sup>). Zastosowany, jako źródło Ca, wzorec organiczny wapnia ma postać oleju i jest łatwo rozpuszczalny zarówno w ksylenie jak i w alkilacie. Analizy prowadzono w warunkach (płomieniowych, spektralnych) zapewniających maksymalną czułość. Problem spektralny, absorpcję poprzez powstającą spontanicznie w płomieniu cząsteczkę CaOH, wyeliminowano stosując korekcję tła metodą najmniejszych kwadratów. Jako wzorec fluoru wykorzystano heptafluorobutanol.

Stężenie charakterystyczne fluoru wyniosło 6 mg L<sup>-1</sup>, a granica wykrywalności w odniesieniu do próbki wyjściowej wzorca wyniosła 2 mg L<sup>-1</sup>. Krzywa kalibracyjna była liniowa co najmniej do 300 mg L<sup>-1</sup> F. Granica powtarzalności wyniosła, 2, 4 i 5 mg L<sup>-1</sup>, dla zakresów zawartości fluoru w próbkach, odpowiednio, 5-20, 20-60 i 60-100 mg L<sup>-1</sup>. Uzyskano dobrą zgodność walidowanej metody w odniesieniu zarówno do alternatywnej metody HR-CS FMAS z monofluorkiem galu jako cząsteczką pomiarową [1], jak i znormalizowanej metody [2] będącej połączeniem spalania i detekcji techniką chromatografii jonowej (analizy w laboratorium w Wielkiej Brytanii).

Zwalidowana metoda została zastosowana do badania alkilatów o różnym pochodzeniu i pozwoliła na identyfikację źródła zanieczyszczenia.

### Literatura:

- [1] Z. Kowalewska, K. Brzezińska, J. Zieliński, J. Pilarczyk, *Talanta*, 227 (2021) 122205.  
[2] ASTM D 7359-18, *Standard test Method for Total Fluorine, Chlorine and Sulfur in Aromatic Hydrocarbons and Their Mixtures by Oxidative Pyrohydrolytic Combustion followed by Ion Chromatography Detection*.

***Konwersatorium Spektrometrii Atomowej, Białystok 6-8.09.2021***

## ZASTOSOWANIE TECHNIK SPEKTROMETRYCZNYCH DO CHARAKTERYSTYKI BIOGENICZNYCH NANOCZĄSTEK SELENU

**Magdalena Borowska<sup>a,b</sup>, Javier Jiménez-Lamana<sup>b</sup>, Katarzyna Bierla<sup>b</sup>,  
Krzysztof Jankowski<sup>a</sup>, Joanna Szpunar<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa

<sup>b</sup> Université de Pau et des Pays de l'Adour, LCABIE, IPREM UMR 5254, 64053, Pau, France  
e-mail: mbartosiak@ch.pw.edu.pl

W ciągu ostatnich lat nastąpił gwałtowny wzrost zainteresowania nanomateriałami i ich aktywnością w układach biologicznych. Nanocząstki selenu (SeNPs), jako nowe źródło selenu do zastosowań biomedycznych, mogą stanowić alternatywę dla powszechnie stosowanych form chemicznych selenu, które charakteryzują się większą toksycznością i mniejszą biodostępnością w stosunku do SeNPs [1, 2]. Wykorzystanie technik spektrometrycznych umożliwi odpowiednią charakterystykę nanostruktur, a tym samym określenie właściwości warunkujących zakres ich zastosowania w organizmie człowieka.

W pierwszym etapie badań wykorzystano technikę spektrometrii mas z plazmą sprzężoną indukcyjnie pracującą w trybie pojedynczej cząstki SP-ICP-MS do monitorowania procesu biologicznej syntezy, wspomaganą energią mikrofalową, prowadzącej do tworzenia SeNPs przy użyciu ekstraktu drożdżowego jako reduktora Se(IV) i stabilizatora powstałych nanostruktur. Dzięki modyfikacji parametrów prowadzenia reakcji syntezy istnieje możliwość uzyskania monodispersyjnych SeNPs o zaplanowanym rozmiarze. Otrzymaną zawiesinę SeNPs scharakteryzowano pod kątem zmian wielkości rdzenia selenowego w symulowanym układzie trawiennym przy użyciu SP-ICP-MS. Obserwowany wzrost częstości występowania cząstek o większej średnicy powstałych podczas etapu trawienia żołądkowego świadczy o możliwości wystąpienia procesu aglomeracji. Niemniej jednak, aglomeraty te uległy rozpadowi podczas etapu trawienia jelitowego, uwalniając SeNPs zachowujące swój pierwotny rozmiar. Z kolei niecelowana analiza jakościowa LC-Orbitrap-ESI-MS pozwoliła na identyfikację związków będących składnikami ekstraktu drożdżowego potencjalnie biorących udział w powstawaniu SeNPs i funkcjonalizacji ich powierzchni.

Dodatkowo, wykorzystano techniki spektrometryczne pracujące w trybie pojedynczej cząstki do identyfikacji SeNPs wyekstrahowanych z biomasy drożdżowej narażonej na działanie rtęci. Wyniki analizy SP-ICP-MS potwierdziły obecność sygnałów pochodzących zarówno od rtęci, jak i selenu, a synchroniczność rejestrowanych sygnałów dla selenu i rtęci (bezpośrednie oddziaływanie Se-Hg) potwierdzono techniką optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą mikrofalową pracującą w trybie pojedynczej cząstki SP-MIP-OES.

*Podziękowania: Badania realizowane były w ramach Stypendium Doktorskiego ETIUDA7, Narodowe Centrum Nauki (Polska) [2019/32/T/ST4/00433]*

### Literatura:

- [1] S. Skalickova, V. Milosavljevic, K. Cihalova, P. Horky, L. Richtera, V. Adam, *Nutrition* 33 (2017) 83-90.
- [2] A. Khurana, S. Tekula, M. S. Saifi, P. Venkatesh, C. Godugu, *Biomedicine & Pharmacotherapy* 111 (2019) 802-812.

## PRZYGOTOWANIE MATERIAŁU ROŚLINNEGO DO OZNACZANIA NANOCZĄSTEK METALI TECHNIKĄ SP ICP MS

**Jakub Gruszka<sup>a</sup>, Julita Malejko<sup>a</sup>, Beata Godlewska-Żyłkiewicz<sup>a</sup>, Andrzej Bajguz<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> Uniwersytet w Białymstoku, Wydział Chemii, ul. K. Ciołkowskiego 1K, 15-245 Białystok

<sup>b</sup> Uniwersytet w Białymstoku, Wydział Biologii, ul. K. Ciołkowskiego 1J, 15-245 Białystok

e-mail: j.gruszka@uwb.edu.pl

Przygotowanie próbek do analizy jest bardzo ważnym etapem każdej procedury analitycznej, obejmującym m.in. homogenizację, wydzielanie oraz wzbogacanie analitu. Całkowite wydzielenie różnych form specjacyjnych metali z próbek biologicznych nie zawsze jest możliwe. Dotyczy to szczególnie metali wykazujących dużą reaktywność w stosunku do różnych struktur biologicznych (np. ścian i organelli komórkowych) obecnych w badanym materiale. W takim przypadku matrycę próbki można rozłożyć w środowisku alkalicznym lub w obecności właściwego enzymu. Ważny jest dobór takich warunków rozkładu, aby maksymalnie ograniczyć niekorzystne transformacje analitu (m.in. rozpuszczanie/agregacje nanocząstek oraz wytrącanie jonowych form metali) uzyskując jak najefektywniejszy rozkład matrycy próbki.

W pracy podjęto próbę opracowania metody przygotowania glonów z gromady zielenic do jednoczesnego oznaczania srebra w formie jonowej ( $\text{Ag}^+$ ) oraz nanocząstek ( $\text{AgNPs}$ ) techniką sp ICP MS. Zbadano trzy sposoby dezintegracji ścian komórkowych: przy użyciu samej sondy ultradźwiękowej, trawienia enzymatycznego oraz alkalicznego. Do rozkładu enzymatycznego materiałów pochodzenia roślinnego zastosowano macerozym R-10, który stanowi mieszaninę celulazy (0,1 U/mg), hemicelulaz (0,25 U/mg) oraz pektynaz (0,5 U/mg). Optymalizacji poddano stężenie enzymu, temperaturę oraz pH mieszaniny enzymatycznej. Podczas optymalizacji zwrócono uwagę na wartości odzysków różnych form srebra oraz rozpuszczanie  $\text{AgNPs}$ . Trawienie alkaliczne przeprowadzono za pomocą wodorotlenku terametyloamonowego (TMAH). Zbadano wpływ różnych stężeń TMAH na efektywność trawienia próbki, odzyski analitu oraz stabilność różnych form srebra. Biorąc pod uwagę wyżej wymienione kryteria, najlepsze rezultaty uzyskano po 24-godzinnym trawieniu próbki w obecności 10% TMAH w temperaturze pokojowej.

Przeprowadzono również optymalizację procedury trawienia alkalicznego korzeni, łodyg oraz liści grochu, który eksponowany był na działanie nanocząstek tlenku tytanu(IV). Zbadano wpływ różnych metod przygotowania materiału roślinnego do trawienia oraz stężeń TMAH (w zakresie od 1% do 25%) na efektywność ekstrakcji analitu. Trawieniu alkalicznemu poddano świeży rozdrobniony materiał roślinny, próbki wysuszone do stałej masy (48 h, temperatura 60°C) oraz zliofilizowane części roślin. Do homogenizacji wysuszonych i zliofilizowanych próbek roślinnych wykorzystano młynek kulowy. Stwierdzono pozytywny wpływ liofilizacji oraz 24-godzinnego trawienia próbki w obecności 10% TMAH w temperaturze pokojowej na efektywność uwalniania analitu z matrycy próbki.

*Podziękowania: Autorzy dziękują pani dr Elżbiecie Skibie z Politechniki Łódzkiej za udostępnienie próbek grochu.*

# KOSAT



## PLAKATY

## OPTIMALIZACJA WARUNKÓW ROZDZIELENIA FORM SPECJACYJNYCH ARSENU NA MIEJSCU POBRANIA PRÓBKII - EKSTRAKCJA DO FAZY STAŁEJ

**Alicja Drwal, Ewa Biaduń, Joanna Kowalska, Beata Krasnodębska-Ostrega**

*Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa  
email: bekras@chem.uw.edu.pl*

Arsen w wodach powierzchniowych głównie występuje w formach nieorganicznych. Toksyczność związków arsenu ściśle związana jest z jego formą chemiczną. Dlatego analiza specjacyjna w przypadku arsenu jest niezbędna podczas oceny skażenia np. zbiornika wodnego. Jednak wykonanie rzetelnych eksperymentów wymaga przede wszystkim odpowiedniego pobrania materiału badawczego i jego przygotowania do pomiarów analitycznych, a także zagwarantowania stabilności podczas transportu i przechowywania próbki do czasu analizy. Zdarza się, że w pobranej próbce jedna forma specjacyjna pierwiastka przechodzi w drugą. Aby zapobiec zmianie specjacji, do pobranych próbek wody wprowadzany jest np. związek kompleksujący nietrwałą formę specjacyjną pierwiastka [1,2]. Przykładem związku kompleksującego As(III) jest pirolidynoditiokarbaminian amonu (APDC), jednak chemiczna modyfikacja też wpływa na stabilność pierwotnej specjacji. Z tego względu zaproponowano konserwację z jednoczesnym rozdzieleniem na kolumnie typu SPE. Dzięki nieskomplikowanej aparaturze rozdzielenie można wykonać w terenie, zaraz po pobraniu próbki. Odpowiednio dobrane wypełnienie kolumny oraz warunki ekstrakcji pozwalają na oddzielenie analitu od matrycy jak i na rozdzielenie form specjacyjnych danego pierwiastka. Należy jednak zwrócić uwagę, że na efektywność reakcji kompleksowania może mieć wpływ m.in. pH środowiska, czy obecność innych jonów. Przeprowadzone badania polegały na sprawdzeniu użyteczności bazowych kolumn C18 „nasyconych” roztworem APDC. As(III) tworzy kompleks z jonami PDC, co może być podstawą do rozdzielenia arsenianów (III) i arsenianów (V) na miejscu pobrania próbki [3]. Wyznaczono między innymi najkorzystniejsze pH, maksymalną zawartość i objętość próbki nanoszonej na złożo. Sprawdzono i określono czas od modyfikacji kolumny do wykonania rozdzielenia oraz wpływ interferentów. Wyniki prowadzonych badań wykazały, że zaproponowana metoda umożliwi skuteczną separację nieorganicznych form specjacyjnych arsenu tuż po pobraniu próbki, dzięki czemu możemy poznać pierwotną specjację arsenu w badanym zbiorniku wodnym.

### **Literatura:**

- [1] I. Komorowicz, D. Barańkiewicz, *Talanta* 84 (2011) 247-261.
- [2] Ł. Jedynak, P. Kieroński, J. Kowalska, J. Golimowski, *Chem. Anal.* 53 (2008) 557-568.
- [3] R.C. Assis, B.A. de Araújo Faria, C.L. Caldeira, A.B. Mageste, L.R. de Lemos, G.D. Rodrigues, *Microchem. J.* 147 (2019) 429-436.

## ZASTOSOWANIE RENTGENOWSKIEJ SPEKTROMETRII FLUORESCENCYJNEJ Z DYSPERSJĄ ENERGII DO OZNACZANIA JONÓW Hg(II) PO ZATĘŻENIU NA NANO-SIARCZKU BIZMUTU

**Katarzyna Pytlakowska<sup>a</sup>, Ewa Malicka<sup>a</sup>, Ewa Talik<sup>b</sup>, Anna Gągor<sup>c</sup>**

<sup>a</sup> *Uniwersytet Śląski, Instytut Chemii, ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice*

<sup>b</sup> *Uniwersytet Śląski, Instytut Fizyki, ul. 75 Pułku Piechoty 1a, 41-500 Chorzów*

<sup>c</sup> *Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław*  
*e-mail: katarzyna.pytlakowska@us.edu.pl*

Opracowano selektywną metodę oznaczania jonów rtęci(II) w różnego typu próbkach wód metodą rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej z dyspersją energii (EDXRF). Oznaczenie ilościowe Hg(II) metodą EDXRF zostało poprzedzone wspomaganą ultradźwiękami dyspersyjną ekstrakcją do mikro-fazy stałej (USA-DMSPE) z użyciem nano-siarczku bizmutu (nano-Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) jako stałego sorbentu. Nano-Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> zsyntetyzowano metodą hydrotermalną, a jego strukturę potwierdzono metodami proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), EDXRF i skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). Przy pH 1 nano-Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> selektywnie adsorbują jony Hg(II) z wodnych próbek. Adsorpcja ma charakter chemiczny, a wyznaczona pojemność adsorpcyjna wynosi 499,1 mg g<sup>-1</sup>. W zoptymalizowanych warunkach wstępnego zatężania (pH 1, masa adsorbentu 1 mg, objętość próbki 50 mL, czas sonikacji 15 min.) liniową zależność pomiędzy natężeniem promieniowania fluorescencyjnego a stężeniem analitu uzyskano w zakresie 1–200 ng mL<sup>-1</sup> (r<sup>2</sup>=0,9988). Metoda pozwala na wykrycie jonów rtęci w próbce w stężeniu 0,06 ng mL<sup>-1</sup>. Oznaczanie jonów Hg(II) po procedurze USA-DMSPE-EDXRF opartej na nano-Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> możliwe jest nawet w obecności dużych stężeń anionów i kationów typowo występujących w wodach powierzchniowych. Opisaną metodę zastosowano do oznaczania jonów Hg(II) w wodach: mineralnej, źródlanej, rzecznej i morskiej. Poprawność procedury potwierdzono analizą certyfikowanego materiału odniesienia (Seawater QC3163) [1].

### **Literatura:**

[1] K. Pytlakowska, E. Malicka, E. Talik, A. Gągor, *J. Anal. At. Spectrom.* 36 (2021) 786-795.

## IDENTYFIKACJA BIAŁEK RZĘSKOWYCH – SPEKTROMETRIA MAS W BADANIACH BIOLOGICZNYCH

**Marta Bicka<sup>a,b</sup>, Anna Konopka<sup>a</sup>, Dorota Włoga<sup>b</sup>, Ewa Bulska<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> *Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych,  
ul. Żwirki i Wigury 101, 02-093 Warszawa*

<sup>b</sup> *Polska Akademia Nauk, Instytut Biologii Doświadczalnej im. M. Nenckiego,  
ul. Pasteura 3, 02-093 Warszawa  
e-mail: mbicka@chem.uw.edu.pl*

Układy pomiarowe łączące tandemową spektrometrię mas z wysokosprawną chromatografią cieczową są szeroko stosowane zarówno w analizie jakościowej jak i ilościowej białek. Analiza proteomiczna pozwala na dokładną charakterystykę białek w złożonych próbkach biologicznych (np. identyfikację podjednostek kompleksów białkowych lub rodzaju i poziomu modyfikacji potranslacyjnych). W związku z tym analiza proteomiczna stała się pożądanym narzędziem wspomagającym badania biologiczne i biochemiczne. Proteomika rzęsek ruchomych jest jednym z przykładów zastosowań analizy proteomicznej w badaniach biologicznych. Rzęski oraz charakteryzujące się zbliżoną budową wici, są cylindrycznymi, wysoce wyspecjalizowanymi strukturami, wysuniętymi ponad powierzchnię komórki. Struktury te charakteryzują się bardzo złożoną budową, ich szkielet białkowy nazywany aksonemą tworzą pary mikrotubul oraz liczne wielobiałkowe kompleksy. Dotychczasowe badania wskazują, że do prawidłowego funkcjonowania i ruchu rzęski niezbędna jest obecność wszystkich kompleksów białkowych.

W prezentowanych badaniach przedstawiono możliwości analizy proteomicznej białek rzęski ruchomej. Zaprezentowano przykładowe wykorzystanie wysokorozdzielczej spektrometrii mas do poznania budowy i funkcjonowania jednego z makrokompleksów rzęskowych, tzw. promienia łączącego. Do identyfikacji białek promieni łączących zastosowano metodę BioID (ang. Proximity-dependent Biotin Identification), pozwalającą na analizę słabych bądź krótkotrwałych oddziaływań pomiędzy białkami oraz metodę ko-immunoprecypitacji, w której wykorzystuje się oczyszczanie kompleksów białek przy użyciu specyficznego przeciwciała. Warto podkreślić, że w analizie proteomicznej próbek biologicznych kluczowe znaczenie odgrywa proces przygotowania próbki do pomiaru. W przypadku badania białek rzęskowych zastosowano strategię analizy „bottom-up”, polegającą na analizie peptydów, powstałych w wyniku enzymatycznego trawienia białek. Prowadzone badania proteomiczne pozwoliły uzyskać wyniki, które stanowią podstawę do dalszych badań w kierunku poznania struktury białkowej rzęski ruchomej. Dodatkowe badania z zastosowaniem elektroforezy dwukierunkowej wykazały, że białka promieni łączących mogą występować w rzęskach w postaci kilku izoform, co sugeruje, że ulegają modyfikacjom potranslacyjnym. Te wyniki motywują do kontynuowania badań z wykorzystaniem wysokorozdzielczej spektrometrii mas po kątem identyfikacji grup funkcyjnych przyłączanych do badanych białek. Dodatkowo przygotowano mutanty komórek *Tetrahymena* pozbawione odpowiednio trzech ortologów białka RSP3, budującego trzon promienia łączącego w celu poznania jak brak poszczególnych białek wpływa na sposób bicia rzęski. Do tego celu wykorzystamy globalną analizę różnicową, która dostarczy informacji w jaki sposób brak poszczególnych białek zmienia wzór ekspresji pozostałych białek rzęskowych.

*Podziękowania: Projekt nr POWR.03.02.00-00-I007/16-00 realizowany w ramach Programu Operacyjnego Wiedza Edukacja Rozwój 2014-2020 współfinansowany ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego. Badania zostały przeprowadzone w ramach projektu OPUS13 2017/25/B/NZ3/01609.*

***Konwersatorium Spektrometrii Atomowej, Białystok 6-8.09.2021***

## OPTIMALIZACJA PRZYGOTOWANIA PRÓBKI TKANKI MÓZGOWEJ DO RÓŻNICOWEJ ANALIZY PROTEOMICZNEJ

**Adam Karpiński<sup>a,b</sup>, Anna Konopka<sup>a</sup>, Witold Konopka<sup>b</sup>, Ewa Bulska<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> *Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa*

<sup>b</sup> *Polska Akademia Nauk, Instytut Biologii Doświadczalnej,*

*ul. Pasteura 3, 02-093 Warszawa*

*e-mail: akarpinski@chem.uw.edu.pl*

Celem pracy jest różnicowa analiza ilościowa białek w próbkach tkanki mózgowej szczurów transgenicznych Tg-TDP-43-GFP względem osobników nie modyfikowanych genetycznie.

Ze względu na zmniejszoną, w stosunku do organizmów o prawidłowym genotypie, ekspresję białka TDP-43 w neuronach, szczury transgeniczne Tg-TDP-43-GFP mogą stanowić zwierzęcy model ludzkich chorób neurodegeneracyjnych, takich jak stwardnienia zanikowego bocznego czy otępienia czołowo-skroniowego. Aby wykazać zmiany w ekspresji białek w korze mózgowej i hipokampie mózgu szczurów zastosowano proteomiczną strategię bottom-up w trybie bez znakowania trwałymi izotopami (analiza *label-free*). Metoda ta polega na analizie peptydów powstałych po trawieniu enzymatycznym białek. W celu potwierdzenia obecności transgeny w mózgu szczurów transgenicznych przeprowadzono rozdzielanie elektroforetyczne białek w żelu poliakrylamidowym w warunkach denaturujących i wykonano analizę Western Blot.

Ważnym etapem procedury pomiarowej, znacząco wpływającym na jakość otrzymanych wyników analitycznych, jest optymalizacja warunków trawienia enzymatycznego białek w roztworze. W pracy porównano warunki prowadzenia homogenizacji tkanki mózgowej, wytrącenia białek po ich ekstrakcji z tkanki mózgowej oraz warunki trawienia enzymatycznego. Najlepsze wyniki otrzymano dla homogenizacji białek w buforze zawierającym detergent (1% SDS, 100 mmol/l wodorowęglanu trietyloaminy i inhibitory proteaz i fosfataz) oraz ekstrakcji białek w układzie aceton-woda i trawieniu w roztworze 0,1% RapiGest oraz 100 mmol/l wodorowęglanu trietyloaminy, pH 8,0; w tych warunkach zidentyfikowano 1850 grup białek (z prawdopodobieństwem fałszywej identyfikacji, ang. *False Discovery Rate* < 1%).

*Podziękowania: Interdyscyplinarne Studia Doktoranckie TRI-BIO-CHEM Projekt nr POWR.03.02.00-00-1007/16-00 realizowany w ramach Programu Operacyjnego Wiedza Edukacja Rozwój 2014-2020 współfinansowany ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego. Badania zostały przeprowadzone w Analitycznym Centrum Eksperymentalnym w Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych Uniwersytetu Warszawskiego powstałym w ramach projektu współfinansowanego przez Unię Europejską z Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka 2007-2013: Program Operacyjny Innowacyjna Gospodarka, Priorytet II. Infrastruktura sfery B+R, działanie 2.1 Rozwój ośrodków o wysokim potencjale badawczym.*

## DYSKRYMINACJA PRÓBEK ALKOHOLI ZA POMOCĄ WIELOPIERWIASTKOWEJ ANALIZY TECHNIKAMI ICP-MS I ICP-OES

**Magdalena Gajek, Aleksandra Pawlaczyk, Małgorzata Iwona Szynkowska-Jóźwik**

*Politechnika Łódzka, Wydział Chemiczny, Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej,  
ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź  
e-mail: magdalena.gajek@edu.p.lodz.pl*

Ostatnie lata na polskim rynku alkoholowym to prawdziwa rewolucja dla produktów rzemieślniczych takich jak cydry. Z drugiej strony z uwagi na zmianę sylwetki konsumenta obserwuje się ciągły wzrost importu i sprzedaży alkoholi z segmentu premium zwłaszcza wysokogatunkowej whisky i wina. W skład wspomnianych alkoholi wchodzi wiele różnych komponentów odpowiadających za ich organoleptyczne właściwości. Jako ich źródła można wskazać składniki użyte do wyrobu alkoholu czy poszczególne etapy procesu produkcji. Ich analiza jest istotna dla utrzymania jakości produktu, powtarzalności smaku, zapachu i barwy, ale również w kontekście zapewniania ochrony marki. Dotychczas przeprowadzone prace badawcze dotyczące wspomnianych alkoholi przede wszystkim skupiają się na analizie związków lotnych, zawartości cukrów, barwie czy obecności związków polifenolowych, a najczęściej stosowanymi technikami analitycznymi wykorzystywanymi w tym celu są metody chromatograficzne [1-3]. W dalszym ciągu brakuje opracowań naukowych dotyczących analizy pierwiastkowej i izotopowej zwłaszcza w przypadku whisky i cydrów, która jest niezwykle istotnym elementem kompleksowej analizy dyskryminacyjnej, kontroli jakości czy tak pożądaną autentykacji produktów alkoholowych [4-6].

Głównym celem niniejszej pracy było przeprowadzenie charakterystyki pierwiastkowej wybranych grup alkoholi (whisky, wino, cydry) dostępnych na polskim rynku. Dodatkowym aspektem prowadzonych badań było określenie wpływu wybranych czynników (rodzaj, kraj pochodzenia) na zawartość poszczególnych pierwiastków w próbkach alkoholi. Stężenia badanych pierwiastków zostały oznaczone metodami ICP-MS oraz ICP-OES.

Wykonane badania pokazały, że profil pierwiastkowy produktu finalnego jest determinowany przez takie elementy jak: użyte składniki, proces technologiczny, sprzęt stosowany przez producenta, a także rodzaj opakowania, dlatego też możliwe było rozróżnienie alkoholi komercyjnych oraz domowej produkcji [4]. Dodatkowo stwierdzono, że nieoryginalne produkty alkoholowe w przypadku whisky charakteryzowały bardzo dużym zróżnicowaniem uzyskanych wyników, podczas gdy profil elementarny oryginalnych marek był zdecydowanie bardziej jednolity.

Uzyskane wyniki badań można traktować jako wstęp dla potencjalnego uwierzytelnienia produktów zwłaszcza w przypadku napojów alkoholowych klasy premium.

### **Literatura:**

- [1] J. Kliks, J. Kawa-Rygielska, A. Gasiński, A. Głowacki, A. Szumny, *Molecules* 25 (2020) 3564.
- [2] G. Nicolini *et al.* *J. Inst. Brew.* 124 (2018) 457-466.
- [3] T. Tarko, M. Januszek, A. Pater, P. Sroka, A. Duda-Chodak, *Molecules* 25 (2020) 3640.
- [4] M. Gajek, A. Pawlaczyk, P. Wysocki, M.I. Szynkowska-Jozwik, *Molecules* 26 (2021) 2186.
- [5] A. Pawlaczyk, M. Gajek, K. Jozwik, M.I. Szynkowska, *Molecules* 24 (2019) 1193.
- [6] M. Gajek, A. Pawlaczyk, M.I. Szynkowska-Jozwik, *Molecules* 26 (2021) 214.

## BADANIE ROZMIESZCZENIA PIERWIASTKÓW W MÓZGACH SZCZURÓW AUTYSTYCZNYCH I ZDROWYCH METODĄ LA-ICP-MS

**Agata Jagielska<sup>a</sup>, Anna Ruszczyńska<sup>a</sup>, Elżbieta Ziemińska<sup>b</sup>, Michał Małek<sup>b</sup>,  
Agnieszka Rawska<sup>a</sup>, Anna Rybarczyk<sup>a</sup>, Ewa Bulska<sup>a</sup>, Barbara Wagner<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> *Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych,  
ul. Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warszawa*

<sup>b</sup> *Instytut Medycyny Doświadczalnej i Klinicznej im. M. Mossakowskiego PAN,  
Zakład Neurochemii, ul. Pawińskiego 5, 02-106 Warszawa  
e-mail: ajagielska@chem.uw.edu.pl*

Zaburzenia ze spektrum autyzmu (ang. *Autism Spectrum Disorders* ASD) należą do zaburzeń neurorozwojowych. Charakteryzują się trwałymi trudnościami w inicjowaniu i utrzymywaniu komunikacji społecznej oraz ograniczonymi, powtarzalnymi i nieelastycznymi wzorcami zachowań. Dokładna etiologia ASD nie jest znana, jednakże badania wskazują, że przyczynami tych zaburzeń mogą być czynniki: genetyczne, epigenetyczne i/lub środowiskowe [1]. U osób z ASD w porównaniu do osób zdrowych zaobserwowano różnice w zawartości wybranych pierwiastków (m.in. Al, As, Cd, Cr, Mn, Pb, Se) w płynach ustrojowych i w tkankach. Oprócz całkowitej zawartości pierwiastków może się jedynie zmieniać ich rozmieszczenie w tkankach [2,3], co można zbadać stosując metodę ablacji laserowej i spektrometrii mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej (LA-ICP-MS, ang. *Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*).

Metoda ta została zastosowana w badaniach porównawczych dotyczących zawartości i rozmieszczenia panelu pierwiastków niezbędnych do funkcjonowania organizmu, jak i potencjalnych toksyn środowiskowych, w trzech obszarach mózgu szczura (przodomózgowiu, hipokampie i mózdzku). Badaniami objęto grupę kontrolną oraz potomstwo (1-miesięczne) dwóch grup zwierząt, u których autyzm indukowano przez jednokrotne podanie matkom w 11. dniu ciąży środków teratogennych (talidomid lub walproinian sodu). Zoptymalizowano procedurę przygotowania próbki oraz sposób kalibracji opartej na wykonanych w laboratorium wzorcach żelatynowych. Zaobserwowano podwyższone zawartości Ca, Cu i Mn w tkankach uzyskanych od grup szczurów z indukowanymi zaburzeniami ASD w porównaniu do grupy kontrolnej. Otrzymane wyniki uzasadniają ważność porównania rozmieszczenia pierwiastków w strukturach mózgu w grupach szczurów objętych badaniami.

*Podziękowania: Badania były prowadzone w Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych Uniwersytetu Warszawskiego współfinansowanym przez Europejski Fundusz Rozwoju Regionalnego w ramach Operacyjnego Programu Innowacyjnej Gospodarki 2007-2013.*

### **Literatura:**

- [1] H.V. Ratajczak, *J. Immunotoxicol.* 8 (2011) 68-79.
- [2] A.V. Skalny et al., *J. Trace Elem. Med. Biol.* 43 (2017) 9-14.
- [3] Ö. Yorbik et al., *Biol. Trace Elem. Res.* 135 (2010) 10-15.

## MEMBRANY GO/CNT W ZATĘŻANIU I OZNACZANIU JONÓW METALI CIĘŻKICH TECHNIKĄ RENTGENOWSKIEJ SPEKTROMETRII FLUORESCENCYJNEJ Z CAŁKOWITYM ODBICIEM PROMIENIOWANIA

Marcin Musielak, Karina Kocot, Beata Zawisza, Rafał Sitko

*Uniwersytet Śląski w Katowicach, Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych, Instytut Chemii,  
ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice  
e-mail: rafal.sitko@us.edu.pl*

Istotnym celem współczesnej chemii analitycznej jest opracowywanie prostych i efektywnych metod oznaczania toksycznych metali ciężkich. Obecnie wykorzystuje się w tym celu szereg technik spektroskopowych, np. F-AAS, ICP-OES, ICP-MS. Często jednak granice wykrywalności są niesatysfakcjonujące lub bezpośrednia analiza jest niemożliwa ze względu na zbyt bogatą matrycę próbki. Z tych powodów istotne jest wprowadzenie do procedury analitycznej dodatkowych kroków separacji oraz zateżenia analitów.

W niniejszych badaniach opracowano procedurę analityczną do jednoczesnego zateżenia metali ciężkich (tj. Pb, Cd, Cu, Co, Zn oraz Ni) z zastosowaniem trwałych membran z tlenku grafenu (GO) i nanorurek węglowych (CNT) [1, 2]. Membrany GO/CNT umożliwiają przeprowadzenie ilościowej adsorpcji niniejszych pierwiastków (pH = 5) przy zastosowaniu przepływu badanej próbki wynoszącym 5 mL min<sup>-1</sup>. Opracowana metoda wzbogacania w połączeniu z pomiarem techniką rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej z całkowitym odbiciem promieniowania (TXRF), po uprzedniej elucji analitów, pozwoliła uzyskać bardzo niskie granice wykrywalności: 110 pg mL<sup>-1</sup> dla Cd oraz 1–2 pg mL<sup>-1</sup> dla pozostałych metali. Uzyskanie tak niskich granic wykrywalności możliwe było przy zastosowaniu spektrometru TXRF wyposażonego w lampę rentgenowską małej mocy oraz przy minimalnym zużyciu odczynników chemicznych. Niniejszą metodę zastosowano do analizy próbek wód źródłanych i morskich.

*Podziękowania: Badania finansowane w ramach grantu NCN 2018/31/B/ST4/00041*

### **Literatura:**

- [1] M. Musielak, A. Gągor, B. Zawisza, E. Talik, R. Sitko, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 11 (2019) 28582-28590.  
[2] M. Musielak, K. Kocot, B. Zawisza, E. Talik, E. Margui, I. Queralt, B. Zawisza, R. Sitko, *Spectrochim. Acta Part B* 177 (2021) 106069.

## RENTGENOWSKA SPEKTROMETRIA FLUORESCENCYJNA Z DYSPERSJĄ ENERGII W ANALIZIE NIEORGANICZNEJ HERBAT HONEYBUSH I ROOIBOS

**Beata Zawisza, Marcin Musielak, Beata Walczak**

*Uniwersytet Śląski w Katowicach, Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych, Instytut Chemii,  
ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice  
e-mail: beata.zawisza@us.edu.pl*

Analityka składu pierwiastkowego roślinności wykorzystywanej do przyrządzania herbacianych naparów ma ogromne znaczenie w kontekście kontroli jakości spożywanych produktów.

W niniejszej pracy przedstawiona została niedestrukcyjna analiza liści i łodyg krzewów herbacianych pochodzenia południowoafrykańskiego tj. miodokrzewu (Honeybush) oraz czerwonokrzewu (Rooibos) z użyciem rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej z dyspersją energii (EDXRF) i zastosowaniem bezwzorcowej metody parametrów fundamentalnych do korekcji efektów matrycowych [1]. Badane próbki herbat zostały przygotowane do pomiaru w postaci proszków oraz sprasowanych pastylek. Sprawdzone czy i jak postać próbki wpływa na uzyskane wyniki. W tym celu wykorzystano certyfikowane materiały odniesienia o matrycy zbliżonej do analizowanych herbat. W wyniku przeprowadzonych badań w próbkach z czerwonokrzewu i miodokrzewu oznaczono stężenia 18 pierwiastków tj.: Al, Br, Ca, Cl, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Ni, P, Rb, S, Si, Sr, Ti oraz Zn. Opracowana metoda została zwalidowana. Wyznaczono m.in. granicę wykrywalności ( $\sim 0,5 \text{ mg kg}^{-1}$ ), dokładność ( $\text{bł} < 10\%$ ) i precyzję ( $\text{RSD} < 6\%$ ).

Ponadto wykorzystano wielowymiarową analizę wariancji (ANOVA) do statystycznego przebadania różnic pomiędzy składem pierwiastkowym krzewów Honeybush i Rooibos. Przeprowadzona analiza pokazała, że herbaty wizualnie bardzo podobne, różnią się jednak statystycznie istotnie pod względem zawartości pierwiastków, dzięki czemu możliwe jest ich rozróżnianie/klasyfikacja opierając się jedynie na pomiarach i wynikach uzyskanych dzięki spektrometrii EDXRF.

*Podziękowania: Badania prowadzono w ramach projektu Narodowego Centrum Badań i Rozwoju (NCBR) pt. "Opracowanie strategii analitycznych i chemometrycznych w celu potwierdzenia autentyczności herbaty z czerwonokrzewu i miodokrzewu". Projekt ten realizowany jest w ramach drugiego konkursu na wspólne polsko-południowoafrykańskie projekty badawcze (numer projektu: PL-RPA02/DU//DRHTeas/2019).*

### **Literatura:**

[1] B. Zawisza, M. Musielak, D. de Beer, E. Joubert, B. Walczak, *J. Food Compos. Anal.* 102 (2021) 104041.

## OCENA PROCESÓW DEGRADACJI OBIEKTÓW MUZEALNYCH NA BAZIE STOPÓW MIEDZI POD KĄTEM ZMIENIAJĄCYCH SIĘ WARUNKÓW ŚRODOWISKOWYCH

**Iwona Gąsiorowska<sup>a</sup>, Luiza Kępa<sup>a</sup>, Katarzyna Skorupka<sup>a</sup>, Marcela Trybula<sup>a</sup>,  
Sylvia Turczyniak-Surdacka<sup>a</sup>, Małgorzata Kalisz<sup>b</sup>, Mikołaj Donten<sup>a</sup>,  
Ehrenfried Zschech<sup>a</sup>, Ewa Bulska<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> *Uniwersytet Warszawski, Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych,  
ul. Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warszawa*

<sup>b</sup> *Instytut Transportu Samochodowego, ul. Jagiellońska 80, 03-301 Warszawa  
e-mail: igasiorowska@cncb.uw.edu.pl*

Jednym z najważniejszych aspektów zarządzania muzeum i jego zbiorami jest zachowanie obiektów zabytkowych w możliwie jak najlepszym stanie, co w konsekwencji oznacza również dbałość o warunki środowiskowe w pomieszczeniach. Ze względu na to, że obiekty muzealne mogą być podatne na zmiany środowiskowe, w tym temperaturę, wilgotność czy skład powietrza, niezmiernie ważne jest nie tylko monitorowanie warunków, ale również określenie ich wpływu na dany rodzaj obiektów [1]. Pozwala to na właściwe zaprojektowanie warunków przechowywania obiektów w pomieszczeniach muzealnych, a tym samym na zminimalizowanie lub całkowite uniknięcie ewentualnej degradacji.

Celem pracy była ocena procesu degradacji obiektów wykonanych ze stopów miedzi (w tym CuZn<sub>10</sub>Sn<sub>5</sub>, CuZn<sub>15</sub>Pb<sub>5</sub>, CuZn<sub>10</sub>Sn<sub>5</sub>Pb<sub>5</sub>, CuSn<sub>10</sub>Pb<sub>5</sub>, CuSn<sub>10</sub>, CuZn<sub>15</sub>), które są wykorzystywane w wielu obiektach artystycznych. Badania modelowe prowadzone były w komorze korozyjnej, w indywidualnie dobranych warunkach (temperatura od 60°C do 90°C i wilgotność względna od 50% do 90%) w różnych przedziałach czasowych. Następnie próbki badano metodami: FIB-SEM (ang. *focused ion beam scanning electron microscopy*), XPS (ang. *X-ray photoelectron spectroscopy*) oraz ICP-MS (ang. *inductively coupled plasma mass spectrometry*). Grubość warstwy tlenkowej została wyznaczona za pomocą FIB-SEM, a analiza XPS przeprowadzona została w celu uzyskania informacji jakościowej na temat utworzenia się utlenionej formy miedzi Cu<sup>2+</sup> [2], pochodzącej z warstwy korozyjnej powstającej podczas testu korozyjnego. Następnie próbki zostały wytrawione kwasem siarkowym w celu usunięcia warstwy korozyjnej, a roztwory uzyskane po wytrawianiu poddano analizie ICP-MS w celu porównania stężenia miedzi, dzięki czemu uzyskano informację na temat postępu korozji. Na podstawie analizy wyników potwierdzono użyteczność zastosowanych metod do kompleksowej oceny próbek modelowych pokrytych warstwą korozyjną. Uzyskane wyniki pozwolą na ocenę, jakich warunków środowiskowych należy unikać, a na które należy zwrócić szczególną uwagę, aby zapobiec degradacji i niszczeniu obiektów zabytkowych wykonanych ze stopów miedzi.

*Podziękowania: Badania były prowadzone w Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych Uniwersytetu Warszawskiego współfinansowanym przez Europejski Fundusz Rozwoju Regionalnego w ramach Operacyjnego Programu Innowacyjnej Gospodarki 2007-2013.*

*Badania są finansowane w ramach projektu „Collection Care”; Komisja Europejska „Horizon 2020”*

### Literatura:

- [1] F. Frasca et al., *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24 (2017) 13895-13907.  
[2] M. Watanabe, M. Tomita, T. Ichino, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) B522-B528.

## ZASTOSOWANIE TLENKU GRAFENU MODYFIKOWANEGO β-CYKLODEKSTRYNAMI I RENTGENOWSKIEJ SPEKTROMETRII FLUORESCENCYJNEJ DO OZNACZANIA JONÓW URANYLOWYCH W WODZIE

**Karina Kocot<sup>a</sup>, Katarzyna Pytlakowska<sup>a</sup>, Ewa Talik<sup>b</sup>, Rafał Sitko<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> *Uniwersytet Śląski, Instytut Chemii, ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice*

<sup>b</sup> *Uniwersytet Śląski, Instytut Fizyki, ul. 75 Pułku Piechoty 1a, 41-500 Chorzów*  
*e-mail: karina.kocot@us.edu.pl*

Wzrastająca liczba zastosowań pierwiastków bloku f w medycynie, farmacji, elektronice, hutnictwie i energetyce jądrowej uzasadnia potrzebę opracowywania precyzyjnych, szybkich i dokładnych procedur służących do ich oznaczania. Bardzo niskie stężenia, w jakich aktynowce i lantanowce występują w środowisku a także ich podobne właściwości chemiczne i fizyczne sprawiają, że bezpośrednia analiza jest bardzo utrudniona. Problemy związane z interferencjami spektralnymi występują zwłaszcza wtedy, gdy chcemy oznaczać jeden konkretny pierwiastek bloku f występujący w otoczeniu innych lantanowców lub aktynowców, lub gdy te ostatnie mają zostać od siebie odseparowane [1,2].

Celem prowadzonych badań było opracowanie procedury załączenia jonów uranylowych techniką dyspersyjnej ekstrakcji do mikro-fazy stałej (DMSPE) z zastosowaniem tlenku grafenu modyfikowanego β-cyklodekstrynami (GO-β-CD) jako adsorbentu. Do detekcji zastosowano rentgenowską spektrometrię fluorescencyjną z dyspersją energii (EDXRF) oraz spektrometrię rentgenowską z całkowitym odbiciem promieniowania rentgenowskiego (TXRF). Zsyntetyzowany GO-β-CD scharakteryzowano za pomocą rentgenowskiej spektrometrii fotoelektronów (XPS), skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), spektrometrii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) i spektroskopii Ramana. Procedura załączenia jonów uranylowych polega na dodaniu 1 mg adsorbentu do analizowanego roztworu i przepuszczeniu otrzymanej zawiesiny przez filtry membranowe. Otrzymane w ten sposób próbki w postaci cienkiej warstwy adsorbentu naniesionej na powierzchnię filtra mogą zostać poddane bezpośredniej analizie techniką EDXRF. Oznaczanie techniką TXRF możliwe jest po wcześniejszej elucji jonów uranylowych z powierzchni filtra i naniesieniu wzbogaconej fazy (10 μL) na powierzchnię reflektorów kwarcowych. Wyniki eksperymentu wskazują, że najwyższy odzysk jonów uranylowych obserwuje się przy pH 4,5, a uzyskana maksymalna pojemność adsorpcyjna wynosi 87,7 mg g<sup>-1</sup>. Badania wpływu siły jonowej na załączenie jonów uranylowych pokazuje, że nawet w próbkach wody o dużym zasoleniu, możliwe jest uzyskanie wysokich wartości odzysku. Uzyskane granice wykrywalności wynosiły 0,35 μg L<sup>-1</sup> dla procedury EDXRF i 0,012 μg L<sup>-1</sup> dla TXRF. Niezależnie od zastosowanej metody pomiaru metoda załączenia wykazuje szeroki zakres liniowości do 4000 μg L<sup>-1</sup>. Dokładność metody została zweryfikowana poprzez analizę certyfikowanego materiału odniesienia (NIST-SRM 1640a) i próbek wód powierzchniowych metodą dodatku wzorca.

### Literatura:

- [1] G. Pagano, F. Aliberti, M. Guida, R. Oral, A. Sicilian, *Environ. Res.* 142 (2015) 215-220.  
[2] K. Pyrzyńska, A. Kubiak, I. Wysocka, *Talanta* 154 (2016) 15-22.

## BADANIA MOŻLIWOŚCI JEDNOCZESNEGO OZNACZANIA PALLADU I RODU TECHNIKĄ WYSOKOROZDZIELCZEJ ABSORPCYJNEJ SPEKTROMETRII ATOMOWEJ

**Elżbieta Zambrzycka-Szelewa<sup>a</sup>, Norbert Dmitruk, Beata Godlewska-Żyłkiewicz<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> *Uniwersytet w Białymstoku, Wydział Chemii, ul. Ciołkowskiego 1K, 15-245 Białystok  
e-mail: elazamb@uwb.edu.pl*

Pallad i rod należą do pierwiastków rzadko występujących w przyrodzie, ich zawartość w skorupie ziemskiej wynosi odpowiednio 1-10  $\mu\text{g kg}^{-1}$  i 0,1  $\mu\text{g kg}^{-1}$ . Ze względu na swoje unikalne właściwości fizyczne (wysoka temperatura topnienia i wrzenia), chemiczne (odporność na działanie większości kwasów mineralnych) i doskonale właściwości katalityczne, oba pierwiastki znalazły szerokie zastosowanie w przemyśle motoryzacyjnym, elektrycznym, elektronicznym i chemicznym. Największe ilości palladu i roku zużywane są do produkcji katalitycznych konwerterów gazów spalinowych (54% Pd i 84% Rh) [1].

Pallad i rod pozyskuje się głównie z rud metali szlachetnych oraz z produktów ubocznych powstałych przy przetwarzaniu metali nieżelaznych. Aby zaspokoić rosnące zapotrzebowanie przemysłu na Pd i Ru prowadzi się recykling obu metali. Głównym surowcem wtórnym wykorzystywanym do produkcji Pd i Rh są zużyte katalizatory samochodowe. W zależności od producenta katalizatora, zawartość palladu w tych urządzeniach waha się od 200 do 800  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , a roku od 50 do 120  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  [2].

Oznaczanie platynowców w próbkach katalizatorów samochodowych klasycznymi technikami atomowej spektrometrii absorpcyjnej z uwagi na skomplikowaną matrycę próbek jest dużym wyzwaniem. Nowe możliwości w zakresie uproszczenia procedury pomiarowej oferuje technika wysokorozdzielczej atomowej spektrometrii absorpcyjnej z ciągłym źródłem promieniowania (HR CS AAS) pozwalająca na identyfikację interferencji spektralnych, a także jednoczesne oznaczanie co najmniej dwóch pierwiastków.

W pracy przedstawione zostaną badania dotyczące możliwości jednoczesnego oznaczania palladu i roku techniką HR CS GFAAS. Do oznaczeń wybrano linie analityczne palladu i roku oddalone od siebie o 0,296 nm (Pd 360,955 nm, Rh 361,251 nm). Zoptymalizowano warunki atomizacji obu pierwiastków w kuwecie grafitowej oraz zbadano wpływ innych metali występujących w próbkach katalizatorów (Pt, Al) na sygnały analityczne Pd i Ru. Dokonano charakterystyki analitycznej metody jednoczesnego oznaczania palladu i roku techniką HR CS GFAAS przy linii analitycznej palladu i linii analitycznej roku. Użyteczność opracowanej metody potwierdzono stosując ją do oznaczania obu pierwiastków w próbkach zużytych katalizatorów samochodowych.

### Literatura:

- [1] E. Zambrzycka, B. Godlewska-Żyłkiewicz, w *Platynowce zastosowanie i metody oznaczania*, red. B. Godlewska-Żyłkiewicz, K. Pyrzyńska, Wydawnictwo Malamut, Warszawa 2012, 17-26.  
[2] A.M. Yousif, *J. Chem.* (2019) 2318157, <https://doi.org/10.1155/2019/2318157>.

## ZASTOSOWANIE ICP-MS I ASA Z TECHNIKĄ AMALGAMACJI DO OCENY BEZPIECZEŃSTWA SPOŻYCIA MIODÓW PSZCZELICH POD WZGLĘDEM ZAWARTOŚCI PIERWIASTKÓW TOKSYCZNYCH

**Anna Puścion-Jakubik<sup>a</sup>, Dariusz Teper<sup>b</sup>, Renata Markiewicz-Żukowska<sup>a</sup>, Jolanta Soroczyńska<sup>a</sup>, Joanna Bielecka<sup>a</sup>, Monika Grabia<sup>a</sup>, Anita Mielech<sup>a</sup>, Justyna Moskwa<sup>a</sup>, Sylwia K. Naliwajko<sup>a</sup>, Konrad Mielcarek<sup>a</sup>, Patryk Nowakowski<sup>a</sup>, Katarzyna Socha<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> *Uniwersytet Medyczny w Białymstoku, Wydział Farmaceutyczny z Oddziałem Medycyny Laboratoryjnej, Zakład Bromatologii, ul. Mickiewicza 2d, 15-222 Białystok*

<sup>b</sup> *Institut Ogrodnictwa, Zakład Pszczelnictwa w Puławach, Laboratorium Badania Jakości Produktów Pszczelich, ul. Kazimierska 2a, 24-100 Puławy  
e-mail: anna.puscion-jakubik@umb.edu.pl*

Naturalne miody pszczele stosowane są przez konsumentów należących do różnych grup wiekowych, ze względu na właściwości odżywcze, profilaktyczne i prozdrowotne. W związku z powyższym ich jakość powinna być odpowiednio wysoka, zgodna z krajowymi i międzynarodowymi wytycznymi [1-3]. Istotnymi parametrami, które powinny być monitorowane, są pierwiastki toksyczne, dlatego celem pracy było oznaczenie zawartości arsenu (As), kadmu (Cd), ołowiu (Pb) i rtęci (Hg) w miodach pszczelich, jak również ocena bezpieczeństwa ich spożycia.

Materiał do badań stanowiło 105 prób naturalnych miodów pszczelich, pochodzących z Polski, Włoch i Hiszpanii. W celu oznaczenia zawartości As, Cd i Pb próby zostały zmineralizowane techniką mikrofalową w systemie zamkniętym (Speedwave, Berghof), natomiast do oznaczania zawartości Hg próby nie wymagały wcześniejszej mineralizacji. Zawartość As, Cd i Pb została oznaczona techniką plazmy indukcyjnie sprzężonej ze spektrometrią mas (ICP-MS) (NexION 300D, Perkin Elmer), a zawartość Hg oznaczona została za pomocą spektrometru absorpcji atomowej z zastosowaniem techniki amalgamacji (AMA-254, Leco). Kontrolę dokładności zastosowanych metod przeprowadzono przy użyciu certyfikowanego materiału odniesienia.

Wykazano, iż miody z Polski charakteryzują się istotnie wyższą zawartością Cd niż miody z Włoch ( $9,747 \pm 22,176$  vs.  $3,273 \pm 0,878$   $\mu\text{g/kg}$ ,  $p < 0,01$ ), natomiast miody z Włoch - istotnie wyższą zawartością Hg w porównaniu do miodów z Polski ( $0,005 \pm 0,005$  vs.  $0,002 \pm 0,001$   $\text{mg/kg}$ ,  $p < 0,01$ ). Stwierdzono istotnie wyższą zawartością Pb w miodach gryczanych w porównaniu do miodów kasztanowych ( $78,615 \pm 18,767$   $\mu\text{g/kg}$  vs.  $49,890 \pm 12,954$ ,  $p < 0,05$ ).

Spośród wszystkich badanych miodów, 3 próby przekroczyły maksymalną dopuszczalną zawartość Cd (miody z Polski), 6 miodów - normę dotyczącą zawartości Pb (2 miody z Hiszpanii i 4 z Polski), a 9 - normę dotyczącą zawartości Hg (5 miodów z Hiszpanii i 4 z Włoch). Badane miody pszczele określono jako bezpieczne pod względem zawartości As. Powyższe wyniki badań wskazują, że zawartość pierwiastków toksycznych w miodach pszczelich powinna być monitorowana.

### Literatura:

- [1] Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 3 października 2003 r. w sprawie szczegółowych wymagań w zakresie jakości handlowej miodu, Dz. U. 2003 nr 181 poz. 1773.
- [2] Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 14 stycznia 2009 w sprawie metod analiz związanych z dokonywaniem oceny miodu, Dz. U. 2009 nr 17 poz. 94.
- [3] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2014/63/UE z dnia 15 maja 2014 r. zmieniająca dyrektywę Rady 2001/110/WE odnoszącą się do miodu.

*Konwersatorium Spektrometrii Atomowej, Białystok 6-8.09.2021*

## STĘŻENIA OŁOWIU I KADMU W PŁYNACH NIKOTYNOWYCH URZĄDZEŃ ELEKTRONICZNYCH DOSTARCZAJĄCYCH NIKOTYNĘ

**Adam Prokopowicz<sup>a</sup>, Leon Kośmider<sup>b</sup>, Andrzej Sobczak<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> *Instytut Ekologii Terenów Uprzemysłowionych, Centralne Laboratorium,  
ul. Kossutha 6, 40-844 Katowice*

<sup>b</sup> *Śląski Uniwersytet Medyczny, Wydział Nauk Farmaceutycznych, Zakład Chemii Ogólnej  
i Analitycznej, ul. Jagiellońska 4, 41-200 Sosnowiec  
e-mail: a.prokopowicz@ietu.pl*

Coraz więcej doniesień wskazuje na obecność metali w płynach nikotynowych urządzeń elektronicznych dostarczających nikotynę zwanych e-papierosami [1]. Ze względu na budowę e-papierosa, metale obecne w płynie nikotynowym mogą podlegać transferowi do aerosolu wdychanego przez użytkownika urządzenia. W pracy wykorzystano technikę bezpłomieniowej atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w piecu grafitowym (GFAAS) do oceny stopnia zanieczyszczenia płynów nikotynowych ołowiem i kadmem. Próbkę płynu nikotynowego przygotowywano przez 10-krotne rozcieńczenie roztworem 5% kwasu azotowego, natomiast aerosol zbierano w kolbie okrągłodennej i wymywano kwasem azotowym o tym samym stężeniu. Dobrano odpowiednie warunki programu temperaturowego pieca grafitowego dla rozcieńczonych próbek płynów nikotynowych, których bazę stanowi głównie gliceryna. Stężenia ołowiu mieściły się w zakresie 40 – 3464 µg/l, natomiast kadmu < 0,5 – 46 µg/l dla płynów nikotynowych pobranych z urządzeń dostarczających nikotynę. Stężenia ołowiu i kadmu w aerozolach w większości były poniżej granicy wykrywalności. Poniżej granicy wykrywalności mieściły się również stężenia oznaczanych metali w płynach nikotynowych pobranych bezpośrednio z opakowania. Technika GFAAS okazała się efektywną i odpowiednio czułą metodą dla oceny zanieczyszczenia płynów nikotynowych ołowiem i kadmem.

Z badań wynika, że papierosy elektroniczne mogą stanowić potencjalne, chociaż stosunkowo niewielkie źródło narażenia na oznaczane metale. Jak zaobserwowano, do zanieczyszczenia płynu zawierającego nikotynę dochodzi dopiero po jego kontakcie z częściami budującymi urządzenie.

### **Literatura:**

[1] P. Olmedo, W. Goessler, S. Tanda, M. Grau-Perez, S. Jarmul, A. Aherrera, R. Chen, M. Hilpert, J.E. Cohen, A. Navas-Acien, A.M. Rule, *Environ. Health Perspect.* 126 (2018) 027010.

## WYKORZYSTANIE METODY ICP-MS W OCENIE BEZPIECZEŃSTWA SPOŻYCIA PRODUKTÓW RYŻOWYCH

**Joanna Bielecka, Renata Markiewicz-Żukowska, Monika Grabia,  
Anna Puścion-Jakubik, Patryk Nowakowski, Jolanta Soroczyńska,  
Anita Żmudzińska, Katarzyna Socha**

*Uniwersytet Medyczny w Białymstoku, Wydział Farmaceutyczny z Oddziałem Medycyny  
Laboratoryjnej, Zakład Bromatologii, ul. Mickiewicza 2D, 15-222 Białystok  
e-mail: joanna.bielecka@umb.edu.pl*

**Wstęp:** Kontrola zawartości pierwiastków toksycznych (m.in. As, Cd i Pb) jest jednym z kluczowych elementów branych pod uwagę przy ocenie bezpieczeństwa żywności. Pierwiastki te uwalniane są do środowiska w wyniku działań antropogenicznych, jak również występują w nim naturalnie [1]. Do łańcucha żywieniowego mogą przedostawać się m.in. ze skażonej gleby, wody czy powietrza. Narażenie na oddziaływanie As, Cd i Pb jest powiązane z licznymi niekorzystnymi skutkami dla zdrowia, co wynika z ich tendencji do kumulowania się w czasie, słabej biodegradowalności i długiego biologicznego okresu półtrwania (Cd, Pb) [2]. Stąd też istnieje potrzeba stałego monitoringu żywności, szczególnie importowanej, pod kątem zawartości pierwiastków toksycznych z wykorzystaniem najbardziej precyzyjnych metod.

**Cel:** Ocena bezpieczeństwa spożycia produktów ryżowych dostępnych w sprzedaży detalicznej pod kątem narażenia na As, Cd i Pb z wykorzystaniem metody ICP-MS.

**Materiał i metody:** Materiał badawczy stanowiło 99 produktów ryżowych spośród 12 grup, w tym 7 rodzajów ryżu (basmati, biały, brązowy, czarny, czerwony, dziki i paraboliczny) oraz 5 rodzajów produktów ryżowych (ryż ekspandowany, płatki, makaron, mąka i wafle). Do oznaczeń zawartości As zastosowano metodę ICP-MS z komorą dyskryminacji energii kinetycznej (KED), natomiast Cd i Pb oznaczono w trybie standardowym (NexION 300D, PerkinElmer, USA). Każdy pomiar został wykonany w 5 powtórzeniach z kalibracją detektora w trybie dualnym.

**Wyniki:** Średnia zawartość As, Cd i Pb w badanych próbach wynosiła odpowiednio  $123,5 \pm 77,1$   $\mu\text{g}/\text{kg}$ ;  $25,7 \pm 26,5$   $\mu\text{g}/\text{kg}$  oraz  $37,5 \pm 29,3$   $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Przekroczenie dopuszczalnych limitów zawartości poszczególnych pierwiastków zaobserwowano jedynie w przypadku As w próbce ryżu czarnego ( $562,2$   $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) [3].

**Wnioski:** Badane produkty mogą być uznane za bezpieczne do spożycia pod kątem badanych pierwiastków.

### Literatura:

- [1] P.B. Tchounwou, C.G. Yedjou, A.K. Patlolla, D.J. Sutton, Molecular, *Clin. Environ. Toxicol.* (2012) 133-164.
- [2] M. Jaishankar, T. Tseten, N. Anbalagan, B.B. Mathew, K.N. Beeregowda. *Interdiscip. Toxicol.* 7 (2014) 60-72.
- [3] Krajowy Standard Bezpieczeństwa żywności: Maksymalne poziomy zanieczyszczeń w produktach spożywczych, online (<https://wetgiw.gov.pl>; dostęp: 10.07.2021).

## BIOAKUMULACJA ZWIĄZKÓW KADMU I TALU W *LUCILIA SERICATA* ORAZ JEJ WPŁYW NA ROZWÓJ MUCHÓWEK

**Julita Malejko<sup>a</sup>, Krzysztof Deoniziak<sup>b</sup>, Kinga Sulej<sup>a</sup>, Justyna Kruszewska<sup>a</sup>,  
Beata Godlewska-Żyłkiewicz<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> *Uniwersytet w Białymstoku, Wydział Chemii, Zakład Chemii Analitycznej,  
ul. Ciołkowskiego 1K, 15-245 Białystok*

<sup>b</sup> *Uniwersytet w Białymstoku, Wydział Biologii, Katedra Zoologii i Genetyki,  
ul. Ciołkowskiego 1J, 15-245 Białystok  
e-mail: j.malejko@uwb.edu.pl*

Entomotoksykologia wykorzystuje owady oraz inne stawonogi, znajdujące na zwłokach lub w ich pobliżu, w celu identyfikacji środków farmakologicznych i substancji toksycznych (m.in. narkotyków i metali ciężkich) obecnych w ciele denata, które mogły być przyczyną zgonu. Chrząszcze i larwy muchówek, żerujące na zwłokach mogą bioakumulować różne związki z tkanek miękkich denata, stając się tym samym ważnym dowodem toksykologicznym w przypadku zaawansowanego rozkładu ciała.

Celem prezentowanej pracy było zbadanie wpływu różnych związków kadmu: tlenku kadmu (CdO) i chlorku kadmu (CdCl<sub>2</sub>) oraz talu: octanu talu(I) i octanu talu(III) na rozwój muchówki *Lucilia sericata* oraz wyznaczenie stopnia bioakumulacji metali w poszczególnych stadiach rozwojowych: larwach, pupariach i osobnikach dorosłych.

Muchówki z gatunku *L. sericata* hodowano na zhomogenizowanej pożywce z wątroby wieprzowej zawierającej wzrastające stężenia związków kadmu lub talu. Do badań pobrano próbki wątroby wzbogaconej metalami, larwy, pozostałości po pupariach oraz osobniki dorosłe. Metale oznaczono metodą spektrometrii mas plazmy indukcyjnie sprzężonej (ICP-MS) z zastosowaniem helu jako gazu kolizyjnego. Współczynniki bioakumulacji BAF kadmu (stosunek zawartości metalu w danym stadium rozwojowym do jego zawartości w pożywce) wynosiły: od 0,5 do 0,9 w larwach, od 0,2 do 0,5 w pupariach i od 0,4 do 0,9 w osobnikach dorosłych. Większy współczynnik BAF zaobserwowano w hodowli z dodatkiem chlorku kadmu dla każdego stadium rozwojowego. Najwyższe współczynniki bioakumulacji talu występowały w pupariach (od 0,4 do 0,8), pośrednie w larwach (od 0,3 do 0,4), a najniższe w osobnikach dorosłych (od 0,1 do 0,2). W przypadku próbek larw oraz puparium wykazano wyższą akumulację Tl(III). Ponadto zbadano wpływ wzrastającego stężenia metali w pożywce na wagę larw trzeciego stadium oraz długość i szerokość poczwarek.

Podsumowując, badania wykazały, że poszczególne stadia rozwojowe muchówki *Lucilia sericata* akumulują pierwiastki toksyczne – kadm i tal. Stopień akumulacji zależy od rodzaju metalu i formy w jakiej występuje oraz od rodzaju stadium rozwojowego owadów. Analiza toksykologiczna *L. sericata* może być wykorzystana jako dowód sądowy w postępowaniach karnych w takich przypadkach jak zatrucie czy celowe otrucie związkami kadmu i talu.

## WYKORZYSTANIE ATOMOWEJ SPEKTROMETRII ABSORPCYJNEJ DO OCENY STOPNIA EKSTRAKЦИИ WYBRANYCH METALI TOKSYCZNYCH Z KOSZYCZKA RUMIANKU DO NAPARU

**Małgorzata M. Brzóska, Małgorzata Galażyn-Sidorczuk, Marta Czarniecka,  
Karolina Sacharzewska**

*Uniwersytet Medyczny w Białymstoku, Zakład Toksykologii,  
ul. A. Mickiewicza 2C, 15-222 Białystok  
e-mail: malgorzata.brzoska@umb.edu.pl*

Rumianek ze względu na zawartość wielu substancji mających korzystny wpływ na organizm człowieka, stał się rośliną szeroko wykorzystywaną w przemyśle farmaceutycznym i kosmetologii. Surowce stosowane w tym celu powinny charakteryzować się wysoką jakością i być wolne od zanieczyszczeń, w tym metali toksycznych. Niestety, ze względu na powszechne występowanie metali w środowisku, istnieje ryzyko nadmiernego zanieczyszczenia nimi roślin. Surowce zielarskie są pozyskiwane w dużym stopniu ze stanowisk naturalnych. Jednak nawet w ziołach zasiedlających rejony potencjalnie wolne od zanieczyszczeń notuje się stężenia metali toksycznych przekraczające dopuszczalne normy.

W związku z powyższym celem niniejszej pracy była ocena zanieczyszczenia wybranymi metalami toksycznymi (Pb, Cd, Ni i Cr) szeroko wykorzystywanego surowca roślinnego, jakim jest koszyczek rumianku oraz zbadanie stopnia ich ekstrakcji do naparu.

Materiał do badań stanowiło 14 herbatek pochodzących od różnych producentów. Oznaczanie zawartości metali w suszu koszyczka rumianku i naparach przeprowadzono metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w kuwecie grafitowej (ContrAA 700, Analytik Jena) po wcześniejszej mineralizacji próbek na mokro z wykorzystaniem energii mikrofalowej (Speedwave four, Berghof). Poprawność stosowanych procedur sprawdzono oznaczając stężenie metali w certyfikowanym materiale odniesienia – Mixed Polish Herbs (INCT-MPH-2). Uzyskane wyniki opracowano statystycznie za pomocą programu komputerowego Statistica 12.0.

Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Zdrowia z dn. 13.01.2003 (Dz. Ust. 37, poz. 326) dozwolona ilość kadmu i ołowiu w wysuszonych surowcach roślinnych wynosi 0,3 mg Cd/kg m.s. i 2 mg Pb/kg m.s., natomiast dopuszczalne stężenie chromu i niklu nie jest normowane. Za naturalne stężenie chromu w roślinach przyjmuje się 1 mg/kg m.s., a wg WHO dopuszczalna zawartość niklu w roślinach wynosi 10 mg/kg m.s.

Stężenia metali w koszyczku rumianku zawierały się w następujących zakresach 0,0813 - 0,3296 mg Cd/kg m.s., 0,3337 - 0,9143 mg Pb/kg m.s., 0,1083 - 1,8150 mg Cr/kg m.s. i 0,8527 - 3,8341 mg Ni/kg m.s. Maksymalny dozwolony poziom zanieczyszczenia Cd został nieznacznie przekroczony w 2 próbkach, nie stwierdzono natomiast przekroczenia dozwolonego stężenia Pb. Stężenie metali w naparach koszyczka rumianku (ekstrakcji ulegało od 7 do 52%, w zależności od pierwiastka) było dodatnio skorelowane z ich zawartością w masie suchej tego surowca.

Uzyskane wyniki wskazują na konieczność prowadzenia regularnej kontroli stężeń metali, w tym metali toksycznych, w surowcach roślinnych.

*Podziękowania: Praca zrealizowana z wykorzystaniem aparatury Uniwersytetu Medycznego w Białymstoku, zakupionej ze środków PO RPW 2007-2013, Działania I.3, umowa nr POPW.01.03.00-20-001/12.*

***Konwersatorium Spektrometrii Atomowej, Białystok 6-8.09.2021***

## ZASTOSOWANIE HR CS GFAAS DO OCENY WPLYWU EKSTRAKTU Z OWOCÓW *ARONIA MELANOCARPA* NA STĘŻENIE SELENU W SUROWICY KRWI I WYBRANYCH TKANKACH SZCZURÓW NARAŻONYCH PRZEWLEKLE NA KADM

**Małgorzata Gałążyn-Sidorczuk, Małgorzata M. Brzóska**

*Uniwersytet Medyczny w Białymstoku, Zakład Toksykologii, ul. A. Mickiewicza 2C,  
15-222 Białystok, e-mail: malgorzata.galazyn-sidorczuk@umb.edu.pl*

Wyniki badań własnych wskazują, że ekstrakt z owoców *Aronia melanocarpa* L. może chronić przed kumulacją kadmu w organizmie [1] oraz niektórymi skutkami działania toksycznego tego ksenobiotyku, wliczając uszkodzenie wątroby [2] i układu kostnego [3] oraz zaburzenie metabolizmu podstawowych biopierwiastków, takich jak cynk i miedź [4].

Celem pracy była ocena wpływu ekstraktu z owoców *A. melanocarpa* na stężenie selenu w organizmie szczura narażonego przewlekle na kadm. Badania przeprowadzono w modelu doświadczalnym na szczurach stanowiącym odpowiednik niskiej i umiarkowanej ekspozycji chronicznej człowieka na ten ksenobiotyk. Młodym samicom podawano 1 lub 5 mg Cd/kg paszy lub/i 0,1% wodny ekstrakt z owoców *A. melanocarpa* przez 24 miesiące. Aby sprawdzić ewentualny wpływ czasu podawania ekstraktu na przebieg zmian powodowanych przez kadm, badania wykonano po 3, 10, 17 i 24 miesiącach eksperymentu.

Stężenie selenu w surowicy krwi i tkankach (wątrobie i nerce) oznaczono metodą HR CS GFAAS (ContrAA 700, Analytik Jena, Niemcy), po wcześniejszej mineralizacji próbek na mokro z wykorzystaniem energii mikrofalowej (Speedwave four, Berghof, Niemcy). Jako modyfikatora matrycy użyto Pd(NO)<sub>3</sub>/Mg(NO)<sub>3</sub>. Poprawność stosowanych procedur sprawdzono oznaczając stężenie selenu w certyfikowanych materiałach odniesienia: Trace Elements Serum L-2 LOT 1801803 (SERO, Billingstad, Norway), Standard Reference Material Bovine Liver no. 1577b (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, USA), Certified Reference Material BCR Pig Kidney BCR-186 (Institute for Reference Materials and Measurements, Geel, Belgium). Uzyskane wyniki opracowano statystycznie za pomocą programu komputerowego Statistica 12.0.

W przeprowadzonych badaniach wykazano, że przewlekła, niska i umiarkowana, ekspozycja szczurów na kadm zaburza gospodarkę selenu w organizmie, a obserwowane zmiany zależne są od poziomu i czasu ekspozycji na ten pierwiastek toksyczny. Podawanie 0,1% ekstraktu z owoców *A. melanocarpa* w warunkach przewlekłego narażenia na kadm częściowo lub całkowicie chroniło przed niekorzystnym wpływem kadmu na stężenie selenu w badanych narządach szczurów.

Wyniki badań pozwalają wnioskować, iż przetwory z owoców aronii mogą chronić przed zaburzeniem metabolizmu selenu w organizmie narażonym na kadm.

*Podziękowania: Praca zrealizowana z wykorzystaniem aparatury Uniwersytetu Medycznego w Białymstoku, zakupionej ze środków PO RPW 2007-2013, Działania I.3, umowa nr POPW.01.03.00-20-001/12*

### **Literatura:**

- [1] M.M. Brzóska, M. Gałążyn-Sidorczuk, M. Jurczuk, M. Tomczyk, *Curr. Drug Targets* 16 (2015) 1470-1487.
- [2] M. Kozłowska, M.M. Brzóska, J. Rogalska, A. Galicka, *Nutrients* 12 (2020) 2766.
- [3] M.M. Brzóska, J. Rogalska, M. Gałążyn-Sidorczuk, M. Jurczuk, A. Roszczenko, *Chem. Biol. Interact.* 229 (2015) 132-146.
- [4] S. Borowska, M.M. Brzóska, M. Gałążyn-Sidorczuk, J. Rogalska, *Nutrients* 9 (2017) 1374.

**Konwersatorium Spektrometrii Atomowej, Białystok 6-8.09.2021**

## ZALEŻNOŚĆ POMIĘDZY STĘŻENIEM KADMU A STATUSEM OKSYDACYJNYM W TKANCIE MÓZGOWEJ

**Agnieszka Ruczaj, Joanna Rogalska, Małgorzata Gałążyn-Sidorczuk,  
Małgorzata M. Brzóska**

*Uniwersytet Medyczny w Białymstoku, Zakład Toksykologii,  
ul. A. Mickiewicza 2C, 15-222 Białystok  
e-mail: agnieszka.ruczaj@umb.edu.pl*

Rozwój cywilizacyjny przyczynia się do wzrostu narażenia środowiskowego populacji generalnej na wiele substancji chemicznych, co niesie za sobą negatywne skutki dla zdrowia człowieka [1]. Wśród tych substancji szczególnie niebezpieczne są ksenobiotyki o właściwościach pro-oksydacyjnych, do których należy kadm zajmujący 7 miejsce na liście priorytetowej substancji niebezpiecznych opublikowanej w 2019 roku przez Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) [2]. W dotychczasowych badaniach doświadczalnych przeprowadzonych w Zakładzie Toksykologii Uniwersytetu Medycznego w Białymstoku wykazano, iż nawet niskie narażenie przewlekłe na ten pierwiastek indukuje stres oksydacyjny w surowicy, wątrobie, tkance kostnej i śliniankach [3,4].

Celem niniejszej pracy było zbadanie, w modelu doświadczalnym niskiej i umiarkowanej ekspozycji środowiskowej człowieka na kadm, wpływu tego ksenobiotyku na status oksydacyjny tkanki mózgowej oraz ocena zależności pomiędzy kumulacją tego pierwiastka w mózgu a stopniem nasilenia stresu oksydacyjnego.

Samicom szczura szczepu Wistar podawano kadm w paszy w stężeniu 1 i 5 mg Cd/kg przez okres 3 - 24 miesięcy. Stężenie kadmu w tkance mózgowej oznaczono metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją elektrotermiczną w kuwecie grafitowej (Hitachi Z-5000, Japonia) [5]. Status oksydacyjny oceniono na podstawie oznaczenia całkowitego statusu oksydacyjnego (TOS) oraz obliczenia indeksu stresu oksydacyjnego (OSI), stanowiącego stosunek TOS i całkowitego statusu antyoksydacyjnego (TAS). TOS i TAS oznaczono przy użyciu zestawów firmy Immunodiagnostik AG – PerOx (TOS) ELISA i ImAnOx (TAS) ELISA.

Wykazano, że niskie i umiarkowane narażenie przewlekłe na kadm skutkowało podwyższeniem TOS i OSI oraz obniżeniem TAS tkanki mózgowej. Stwierdzono dodatnią zależność pomiędzy TOS i OSI a stężeniem kadmu w mózgu.

Na podstawie uzyskanych wyników można wnioskować, iż nawet niskie narażenie przewlekłe na kadm prowadzi do rozwoju stresu oksydacyjnego w mózgu, a stopień jego nasilenia zwiększa się wraz ze wzrostem kumulacji tego ksenobiotyku w tkance mózgowej.

*Podziękowania: Praca zrealizowana z wykorzystaniem aparatury Uniwersytetu Medycznego w Białymstoku, zakupionej ze środków PO RPW 2007-2013, Działania I.3, umowa nr POPW.01.03.00-20-001/12.*

### Literatura:

- [1] A. Iqubal, M. Ahmed, S. Ahmad, C.R. Sahoo, M.K. Iqubal, S.E. Haque, *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 27 (2020) 41175-41198.
- [2] ATSDR: Substance Priority List of Agency for Toxic Substances and Disease Registry. (2019) <https://www.atsdr.cdc.gov/spl/index.html>
- [3] M. Mężyńska, M.M. Brzóska, J. Rogalska, B. Piłat-Marcinkiewicz, *Nutrients* 11 (2019) 21.
- [4] M.M. Brzóska, J. Rogalska, A. Roszczenko, M. Gałążyn-Sidorczuk, M. Tomczyk, *Planta Med.* 82 (2016) 621-631.
- [5] M.M. Brzóska, M. Gałążyn-Sidorczuk, M. Jurczuk, M. Tomczyk, *Curr. Drug. Targets* 16 (2015) 1470-1487.

**Konwersatorium Spektrometrii Atomowej, Białystok 6-8.09.2021**

## OCENA POZIOMU WYBRANYCH METALI TOKSYCZNYCH W KOLOROWYCH PRODUKTACH KOSMETYCZNYCH NA PRZYKŁADZIE FARBЕК DO TWARZY I POMADEK POCHODZĄCYCH Z NISKIEJ PÓLKI CENOWEJ

**Aleksandra Pawlaczyk, Katarzyna Zielińska, Piotr Wysocki, Magdalena Gajek,  
Małgorzata Iwona Szynkowska-Jóźwik**

*Politechnika Łódzka, Wydział Chemiczny, Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej,  
ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź, e-mail:aleksandra.pawlaczyk@p.lodz.pl*

We współczesnych czasach obserwuje się wzrastającą popularność kosmetyków, których regularne stosowanie może wiązać się z wystąpieniem niekorzystnych skutków wynikających z obecności w nich niebezpiecznych substancji chemicznych. Szacuje się, że w produktach obecnie dostępnych na rynku znajduje się aż 10 tysięcy różnych substancji chemicznych i duże ilości różnych metali. Konsumenci używają średnio kilku kosmetyków każdego dnia. Oznacza to, że nawet jeśli metale ciężkie obecne są w nich na bardzo niskich poziomach, to wielokrotne ich użytkowanie może skutkować znaczną ekspozycją na metale. Biorąc pod uwagę zagrożenie dla zdrowia konsumentów, na całym świecie zaczęto wprowadzać różne regulacje prawne, mające na celu zwiększenie bezpieczeństwa stosowania kosmetyków [1,2], m.in. w 2018 roku Sejm Rzeczypospolitej Polskiej uchwalił Ustawę z dnia 4 października 2018r. o produktach kosmetycznych. Zostały w niej określone obowiązki podmiotów i właściwość organów w zakresie wykonywania zadań administracyjnych wynikających z rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1223/2009 z dnia 30 listopada 2009 r. dotyczącego produktów kosmetycznych [2].

Celem niniejszej pracy była ocena bezpieczeństwa produktów kosmetycznych poprzez analizę ich składu pierwiastkowego. Badaniom poddano szminki o nietypowych kolorach oraz farbki do malowania twarzy i ciała. Kosmetyki pochodziły z polskiego rynku, a głównym kryterium ich wyboru była niska cena i szeroka gama kolorystyczna. Całkowitą zawartość rtęci oznaczono techniką zimnych par w atomowej spektroskopii absorpcyjnej. Stężenie pozostałych pierwiastków zmierzono za pomocą technik typu ICP ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-MS i ICP-OES) po uprzednim rozkładzie próbek w mieszaninie stężonego kwasu azotowego i perhydrołu z udziałem energii mikrofalowej. Część próbek poddano filtracji bezpośrednio przed przeprowadzeniem analizy mokrej. Wpływ wybranych parametrów, takich jak kolor produktu oceniono przy użyciu oprogramowania Statistica firmy StatSoft. Rozpatrując tylko metale ujęte w normach, chrom był najczęściej występującym zanieczyszczeniem w próbkach szminek, zaś nikiel w przypadku farbek. W 10 z 40 badanych szminek wykryto przekroczenia przynajmniej jednego dozwolonego limitu (dla Pb, Sb, Ni lub Cd), który określony jest przez amerykańską, kanadyjską, niemiecką lub polską normę. W stosunku do farbek dotyczyło to 43 z 61 badanych próbek. W żadnym z badanych produktów nie wykryto rtęci na poziomie, który przekraczałby ten ujęty w rekomendacjach. Badanie potwierdziły, że poziomy oznaczanych metali wydają się być dużo wyższe w farbkach do twarzy niż w pomadkach, ale przy ocenie ich bezpieczeństwa należałoby uwzględnić różnice wynikające z częstotliwości ich stosowania, powierzchni ich aplikacji czy sposobu wnikania do organizmu.

### Literatura:

- [1] S. Borowska *et al.* *J. Appl. Toxicol.* 35 (2015) 551-572.
- [2] A.L. Perez *et al.* *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 84 (2017) 54-63.
- [3] Ustawa z dnia 4 października 2018 r. o produktach kosmetycznych, Dz.U. 2018 poz. 2227.

*Konwersatorium Spektrometrii Atomowej, Białystok 6-8.09.2021*

## ELIMINACJA INTERFERENCJI SPEKTRALNYCH PODCZAS OZNACZANIA PLATYNOWCÓW METODĄ ICP-MS Z ZASTOSOWANIEM KOMORY KOLIZYJNO/REAKCYJNEJ

**Anna Barylka, Barbara Leśniewska**

*Uniwersytet w Białymstoku, Wydział Chemii, ul. Ciołkowskiego 1K, 15-245 Białystok  
e-mail: a.barylka@uwb.edu.pl*

Wraz z dynamicznym rozwojem cywilizacyjnym i coraz szerszym zastosowaniem platynowców w przemyśle, medycynie i jubilerstwie zauważalny jest wzrost ich stężenia w środowisku naturalnym. Ze względu na biodostępność tych metali, ich możliwe działanie toksyczne i alergizujące istotne jest monitorowanie ich zawartości w środowisku. Stanowi to jednak duże wyzwanie analityczne, ponieważ platynowce występują na poziomie bardzo niskich stężeń (rzędu ng/L lub ng/kg) w obecności złożonej matrycy próbek środowiskowych.

Techniką, charakteryzującą się odpowiednią czułością oznaczania platynowców jest spektrometria mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-MS). Jednak składniki złożonych matryc próbek środowiskowych, występujące w znacznym nadmiarze w stosunku do analitów, powodują powstawanie interferencji fizycznych i spektralnych.

Celem prezentowanej pracy było opracowanie metody eliminacji interferencji spektralnych podczas oznaczania platynowców z wykorzystaniem spektrometru ICP-QQQ-MS wyposażonego w komorę kolizyjno/reakcyjną. Dochodzi w niej do zderzeń lub reakcji pomiędzy jonami analitu i/lub jonami interferującymi a gazami docierającymi do komory. Zastosowanie komory kolizyjno/reakcyjnej najczęściej pozwala na usuwanie interferencji pochodzących od jonów wielotomowych i podwójnie naładowanych. Efektywność usuwania interferencji podczas oznaczania Pt, Pd, Rh, Ru, Os i Ir zbadano stosując różne gazy komorowe: hel, amoniak i tlen w trybie pomiarowym MS/MS. W celu doboru parametrów pracy komory ORS<sup>3</sup> przeprowadzono optymalizację prędkości przepływu gazów komorowych oraz energii dyskryminacji. Stwierdzono, że zastosowanie helu i amoniaku przy przepływie 7 mL/min (energia dyskryminacji 0 V i -8 V) i tlenu przy przepływie 0,7 mL/min (energia -8 V) pozwala na pomiary Pd, Pt, Ru i Rh wolne od interferencji spektralnych. Dokładność opracowanej metody ICP-MS sprawdzono podczas analizy CRM pyłu drogowego BCR-723. Dobre wartości odzysku Pt i Rh świadczyły o poprawności opracowanej metody. Jednak dla próbek o złożonej matrycy zastosowanie komory kolizyjno/reakcyjnej jest niewystarczające i wskazane jest wprowadzenie etapu oddzielania analitu od matrycy.

## OPRACOWANIE PROCEDURY ANALITYCZNEJ DEDYKOWANEJ OZNACZANIU SELENU W ORZECHACH, NASIONACH I WARZYWACH TECHNIKĄ ICP-MS

Weronika Kulińska, Izabela Komorowicz

*Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Zakład Analizy Śladowej,  
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań  
e-mail: iza.k@amu.edu.pl*

Selen uznawany jest za jeden z ważniejszych biopierwiastków wpływających zarówno korzystnie jak i niekorzystnie na funkcjonowanie ludzkiego organizmu. Odpowiednia podaż selenu w diecie powoduje degradację wolnych rodników, co chroni przed przedwczesnym starzeniem oraz zapobiega powstawaniu zaburzeń metabolicznych. Z kolei zbyt wysoka dawka selenu może być szkodliwa dla organizmu powodując choroby cywilizacyjne. Ze względu na wąski margines bezpieczeństwa między prawidłowym stężeniem selenu a ilością toksyczną pierwiastek ten jest obiektem zainteresowania wielu badaczy. Poszukiwane są nowe metody wzbogacania żywności oraz sposoby pozwalające na optymalne spożycie selenu w szczególności przez osoby narażone na jego niedobór.

Celem badań było opracowanie procedury analitycznej dedykowanej oznaczeniu selenu w żywności pochodzenia roślinnego: orzechach, nasionach oraz warzywach bulwiastych. Realizacja tego celu obejmowała następujące etapy: a) wybór certyfikowanego materiału odniesienia, b) wybór metody i parametrów mineralizacji oraz czynników mineralizujących, c) dobór odpowiednich warunków pracy przyrządu pomiarowego oraz izotopu selenu, d) eliminowanie interferencji niespektralnych, e) eliminowanie interferencji spektralnych, f) wyznaczenie parametrów charakteryzujących procedurę analityczną, g) analizę próbek.

Podczas badań przeprowadzono zarówno mineralizację zamkniętą, na mokro, w piecu z wykorzystaniem promieniowania mikrofalowego, jak i mineralizację otwartą, na mokro, w bloku grzewczym. Najlepszą metodą przygotowania próbki okazała się mineralizacja zamknięta, na mokro, w piecu z wykorzystaniem promieniowania mikrofalowego przy użyciu 65% kwasu azotowego (V) oraz 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> jako czynników mineralizujących. Do analizy wybrano cztery izotopy selenu: <sup>77</sup>Se, <sup>78</sup>Se, <sup>82</sup>Se, <sup>83</sup>Se. Podczas opracowywania niniejszej procedury analitycznej zastosowano certyfikowany materiał odniesienia NIST 1570a Spinach leaves. W celu wyeliminowania interferencji niespektralnych zastosowano skand, german, itr i rod. Ostatecznie, najlepsze odzyski dla CRM otrzymano stosując german. Interferencje spektralne eliminowano poprzez zastosowanie komory kolizyjnej z wykorzystaniem helu. Najlepsze odzyski uzyskano dla dwóch izotopów: <sup>78</sup>Se i <sup>82</sup>Se. Opracowana procedura analityczna została walidowana, wyznaczono parametry charakteryzujące procedurę: zakres liniowy, granicę wykrywalności i oznaczalności, powtarzalność i odzysk. Procedurę zastosowano do analizy próbek pochodzenia roślinnego. Warzywa bulwiaste, mimo swojej zdolności do akumulowania selenu w postaci organicznej, nie zawierały tego pierwiastka. Największą zawartość selenu oznaczono w orzechach brazylijskich.

### Literatura:

- [1] M. Wierzbicka, E. Bulska, K. Pyrzyńska, I. Wysocka, B.A. Zachara w *Selen. Pierwiastek ważny dla zdrowia, fascynujący dla badacza*, red. Wydawnictwo Malamut, Warszawa 2007, 21-29, 210, 221.  
[2] S. Li, T. Xiao, B. Zheng, *Sci. Total Environ.* 421-422 (2012) 31-40.

## BADANIE MOŻLIWOŚCI ZASTOSOWANIA WYSOKOROZDZIELCZEJ ATOMOWEJ SPEKTROMETRII ABSORPCYJNEJ Z ATOMIZACJĄ W KUWECIE GRAFITOWEJ DO OZNACZANIA EUROPU

**Żaneta Arciszewska<sup>a</sup>, Elodie Vaugon<sup>b</sup>, Beata Godlewska-Żylkiewicz<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> *Uniwersytet w Białymstoku, Wydział Chemii, Zakład Chemii Analitycznej,  
ul. K. Ciołkowskiego 1K, 15-245 Białystok*

<sup>b</sup> *University of Toulouse III Paul Sabatier, 118 Route de Narbonne,  
31 062, Toulouse, France  
e-mail: z.arciszewska@uwb.edu.pl*

W ostatnich latach znaczenie lantanowców rośnie, zwłaszcza biorąc pod uwagę przydatność ich związków w nowych technologiach, rolnictwie i medycynie [1]. Wzrost liczby zastosowań lantanowców prowadzi do wzrostu stężeń tych pierwiastków w środowisku, co może mieć wpływ na cały ekosystem. Szczególną uwagę w ciągu ostatniego dziesięciolecia przykuwa obserwowana antropogeniczna anomalia Gd w jeziorach, ujściach rzek, wodach przybrzeżnych, wodach gruntowych, a także w wodach wodociągowych [2]. Do niedawna uważano, że lantanowce nie pełnią żadnych biologicznie istotnych funkcji w organizmach żywych, jednak ostatnie doniesienia wskazują, że odgrywają ważną rolę w procesach biologicznych niektórych gatunków bakterii [3,4]. W organizmach wyższych mogą wpływać na procesy komórkowe, poprzez zastępowanie niezbędnych biometali (np. wapnia) czy chelatowanie cząsteczek organicznych [5]. Biorąc pod uwagę te aspekty bardzo ważną kwestią staje się monitorowanie zawartości lantanowców w środowisku, w tym w próbkach roślinnych stanowiących żywność zarówno dla zwierząt, jak i ludzi.

W pracy zbadano możliwości zastosowania techniki wysokorozdzielczej atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w kuwecie grafitowej (HR CS AAS) do oznaczania śladowych ilości europu, jako przedstawiciela grupy lantanowców. Zaprezentowane zostaną badania dotyczące optymalizacji warunków oznaczania Eu, w tym dobór programu temperaturowego i trybu pomiarowego. W związku z możliwością tworzenia się węgliku europu przebadano kilka modyfikatorów powierzchni kuwety grafitowej. Na podstawie wyników badań określona zostanie charakterystyka opracowanej metody analitycznej, tj. granica wykrywalności, granica oznaczalności, precyzja i poprawność (określona na podstawie odzysku oraz badań certyfikowanych materiałów odniesienia zawierających europ).

### **Literatura:**

- [1] V. Balaram, *Geoscience Frontiers* 10 (2019) 1285-1303.
- [2] K. Schmidt, M. Bau, G. Merschel, N. Tepe, *Science of the Total Environment* 687 (2019) 1401-1408.
- [3] J.A. Cotruvo, Jr, *ACS Central Science* 5 (2019) 1496-1506.
- [4] V. Pastawan, A.N. Fitriyanto, T. Nakagawa, *Reviews in Agricultural Science* 8 (2020) 186-198.
- [5] V. Gonzalez, A.L.D. Vignati, C. Leyval, L. Giamberini, *Environment International* 71 (2014) 148-157.

## PRZYGOTOWANIE TYTONIU CYGAROWEGO DO ANALIZ SPEKTROSKOPOWYCH

**Paweł Jacek Hać, Bartłomiej Michał Cieślik**

*Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii Analitycznej,  
ul. Gabriela Narutowicza 11/12, 80-233, Gdańsk  
e-mail: pawel.hac@pg.edu.pl*

Powszechnie wiadomo, że do konsumpcji spalanych wyrobów tytoniowych stosowana jest podwyższona temperatura oraz inhalacja dymem. To połączenie wydaje się mieć szczególne znaczenie z punktu widzenia narażenia konsumentów na toksyczne pierwiastki, na przykład rtęć.

Zauważono jednak, że w literaturze temat jest traktowany często wybiórczo, jako dotyczący głównie papierosów. Pomimo, że od 1993 r. popularność cygar rośnie, nie przełożyło się to na wzmożone zainteresowanie nimi badaczy [1]. Przez wzgląd na coraz szersze grono konsumentów potrzebne jest prowadzenie badań podstawowych i monitorowanie zawartości metali ciężkich w tytoniu cygarowym.

Cygara są specyficznym wyrobem, bo przeciwieństwie do papierosów większą wagę przykłada się do charakterystyki liści, z których są zrobione, a do palenia używa się egzemplarzy odpowiednio miękkich i elastycznych, których wilgotność wynosi 10-15% [2].

Przygotowanie próbek do analiz spektroskopowych również jest inne niż papierosów. Badaniom można poddać tytoń niepalony, „głowę” (pełniącą funkcję ustnika) po paleniu, popiół oraz dym. Próbkę stałą powinny uwzględniać wpływ wilgoci, dlatego autorzy w pierwszej kolejności poddają próbki suszeniu [3-5].

Większych trudności nastręcza analiza dymu, ta bowiem wymaga konstrukcji układu typu „sztuczne usta”. Tego typu systemy znane są z literatury dotyczącej papierosów [6]. Specyficzny rozmiar cygar, wachlarz ich kształtów i większa zawartość frakcji olejowej w dymie wymuszają jednak pewne modyfikacje stanowiące wyzwanie analityczne w obrębie przygotowania próbek i układu.

Celem przeprowadzonych badań było przedstawienie specyfiki przygotowania próbek tytoniu cygarowego do analiz spektroskopowych na przykładzie badań zawartości rtęci przy pomocy CV-AAS.

### **Literatura:**

- [1] A.D. DeSantis, S.E. Morgan, *Health Commun.* 15 (2003) 457-480.
- [2] W. W. Garner, C.W. Bacon, J.D. Bowling, *Ind. Eng. Chem.* 26 (1934) 970-974.
- [3] E.E. Menden, V.J. Elia, L. W. Michael, H.G. Petering, *Environ. Sci. Technol.* 6 (1972) 830-832.
- [4] C. Franzke, G. Ruick, and M. Schmidt, *Food / Nahrung* 21 (1977) 417-428.
- [5] Y.M. Panta, S. Qian, C.L. Cross, J.V. Cizdziel, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 83 (2008) 7-11.
- [6] T. Suzuki, S. Shishido, and K. Urushiyama, *Tohoku J. Exp. Med.* 119 (1976) 353-356.

## OZNACZANIE ZAWARTOŚCI WYBRANYCH PIERWIASTKÓW W PRÓBKACH ŚRODOWISKOWYCH POCHODZĄCYCH Z EKOSYSTEMÓW LĄDOWYCH I WODNYCH, Z WYKORZYSTANIEM TECHNIKI MP AES

**Małgorzata Rutkowska, Bartłomiej Cieślik**

*Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii Analitycznej,  
ul. G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk  
e-mail: malgorzata.rutkowska@pg.edu.pl*

Intensywny rozwój różnych gałęzi przemysłu, chemizacja rolnictwa i wzrost populacji ludzkiej sprawiają, że do poszczególnych elementów, zarówno ekosystemów lądowych jak i wodnych, emitowane są duże ilości różnych ksenobiotyków, takich jak metale ciężkie. Zagrożenia wynikające z obecności metali w środowisku, stwarzają potrzebę poznawania dróg przemian oraz kontrolowania poziomów ich zawartości w tkankach organizmów na wszystkich poziomach łańcucha troficznego.

Celem przeprowadzonych badań było oznaczenie zawartości wybranych pierwiastków w tkankach zwierząt łownych (dziki, sarny, daniela), w tkankach organizmów związanych z dnem środowisk wodnych a także w samych osadach dennych. Dodatkowo, porównano stopień zanieczyszczenia toksycznymi metalami poszczególnych obszarów leśnych oraz ekosystemów wodnych zlokalizowanych w różnych częściach Polski. Zawartości wybranych pierwiastków oznaczono z wykorzystaniem techniki atomowej spektrometrii emisyjnej z atomizacją w plazmie mikrofalowej (MP AES) po uprzedniej mineralizacji analizowanych próbek.

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań zaobserwowano, że najwyższe stężenia potencjalnie toksycznych pierwiastków akumulują się w sierści dzikich zwierząt. Spożywane mięso i podroby można uznać zatem za bezpieczne do spożycia pod kątem zawartości metali ciężkich, które dodatkowo jest bogatym źródłem cynku. Nie zaobserwowano statystycznie istotnych różnic w poziomach zawartości metali ciężkich w zależności od miejsca pozyskania próbek do badań w przypadku próbek tkanek zwierzyny łownej, natomiast odnotowano statystycznie istotne różnice dla poziomów zawartości metali w przypadku próbek osadów jak i organizmów wodnych.

## BADANIE PIERWIASTKÓW ZIEM RZADKICH W RELACJI OSAD DENNY-ROŚLINA ORAZ GLEBA-ROŚLINA TECHNIKAMI SN-ICP-MS I LA-ICP-MS

**Anetta Hanć, Agnieszka Bajer**

*Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Zakład Analizy Śladowej,  
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań  
e-mail: anettak@amu.edu.pl*

Pierwiastki ziem rzadkich (REE, ang. rare earth elements) określane są jako „krytyczne” ze względu na duże znaczenie dla gospodarki i znacznie wyższe ryzyko niedoboru niż w przypadku pozostałych surowców. Stały rozwój nowoczesnych technologii powoduje wzrost zapotrzebowania na REE, co wiąże się z intensyfikacją wydobycia i przetwarzania złóż, a to w konsekwencji wpływa na większe uwalnianie tych pierwiastków do środowiska [1]. Z uwagi na ograniczone zasoby REE a także na potencjalne zagrożenie dla jakości środowiska, a nawet zdrowia ludzi, warto poszukiwać alternatywnych możliwości pozyskiwania REE i skutecznych sposobów ich odzyskiwania.

Głównym celem niniejszych badań jest rozwój wiedzy na temat akumulacji, migracji i ekotoksyczności REE w powiązaniu z ich zawartością w glebach, osadach i roślinach oraz określenie potencjału ich przyrodniczego odzysku.

Migracja REE z gleby do roślin jest zwykle niska, jednak badania pokazują, że niektóre gatunki roślin mają zdolność pobierania i kumulacji REE na wyższych poziomach stężeń [2]. Przeprowadzone badania dotyczyły oceny zdolności pobierania i kumulacji REE przez dwa gatunki roślin: mniszka lekarskiego i trzciny pospolitej. Próbkę analizowano przy użyciu techniki spektrometrii mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężoną z rozpylaniem roztworu (SN-ICP-MS), po uprzedniej mineralizacji w układzie zamkniętym wspomaganym mikrofalowo. Jako metodę alternatywną zastosowano ablację laserową z ICP-MS (LA-ICP-MS), która umożliwiła zbadanie *ex-vivo* miejsc kumulacji oraz pokazanie drogi migracji REE w badanych roślinach. Przeprowadzone badania pokazują, że korzenie mają na ogół wyższe zawartości pierwiastków ziem rzadkich niż pęd górny. Natomiast pobieranie REE jest dodatnio skorelowane z kwasowością gleby i łatwo rozpuszczalnymi stężeniami pierwiastków, ale rzadko wysoko skorelowane z ich całkowitymi stężeniami w glebie i osadach.

### **Literatura:**

- [1] V. Balaram, Rare earth elements: A review of application, occurrence, exploration, analysis, recycling and environmental impact. *Geoscience Frontiers* 10 (2019) 1285-1303.
- [2] M. Kovaříková, I. Tomášková, P. Soudek, Rare earth elements in plants. *Biologia Plantarum* 63 (2019) 20-32.

## TECHNIKA OPTYCZNEJ SPEKTROMETRII EMISYJNEJ W OCENIE ZAWARTOŚCI MAKRO- I MIKROSKŁADNIKÓW POKARMOWYCH W NAWOZACH ORGANICZNYCH I ORGANICZNO-MINERALNYCH

**Urszula Ryszko<sup>a</sup>, Jarosław Ostrowski<sup>a</sup>, Alicja Drozd<sup>a</sup>, Paulina Bogusz<sup>b</sup>, Anna Watros<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> *Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Nowych Syntezy Chemicznych, Laboratorium Analityczne, al. Tysiąclecia PP 13A, 24-110 Puławy*

<sup>b</sup> *Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Nowych Syntezy Chemicznych, Grupa Badawcza Nawozy, al. Tysiąclecia PP 13A, 24-110 Puławy  
e-mail: urszula.ryszko@ins.lukasiewicz.gov.pl*

Na przełomie kilku stuleci produkcja roślinna prowadzona była tylko z wykorzystaniem naturalnych zasobów gleb i częściowego zwrotu składników pokarmowych w formie nawozów organicznych. Utrzymywał się określony stan równowagi, który jednak charakteryzował się niskim poziomem plonów. Rozwój przemysłu nawozowego nastąpił w XIX wieku wraz z koniecznością zwiększenia produkcji roślinnej związanej z rozwojem gospodarczym i szybkim wzrostem liczby ludności. Rośliny do prawidłowego wzrostu i aktywności życiowej potrzebują składników mineralnych w odpowiedniej ilości, formie chemicznej i w określonym terminie wynikającym z szybkości wzrostu ich organów oraz celu uprawy. Składniki te znajdują się w różnych substancjach mineralnych i organicznych w glebie oraz w nawozach. Glebowe zasoby składników pokarmowych można podzielić na przyswajalne dla roślin i zasoby całkowite, przeważnie niedostępne dla roślin uprawnych.

Nawozy stosowane w produkcji rolniczej zwiększają plonowanie roślin uprawnych poprzez wzbogacenie gleby w niezbędne składniki pokarmowe oraz poprawę jej właściwości fizykochemicznych i biologicznych. Należą do nich nawozy organiczne, organiczno-mineralne i nawozy nieorganiczne. Nawozy organiczne, zgodnie z Ustawą o nawozach i nawożeniu, określane są *jako nawozy wyprodukowane z substancji organicznej lub z mieszanin substancji organicznych, w tym komposty, także wyprodukowane przy udziale dżdżownic*. Nawozy organiczno-mineralne stanowią mieszaninę nawozów organicznych i mineralnych.

Celem pracy było opracowanie i metody jednoczesnego oznaczania Ca, Mg, K oraz Mn, Mo, Fe, Cu, Zn i B techniką ICP-OES z zastosowaniem spektrometru Varian 720-ES (Mulgrave, Australia) z poziomym ułożeniem plazmy argonowej. Próbkę nawozów poddano procesowi mineralizacji mikrofalowej w systemie zamkniętym Mars 6 (CEM, USA), tak aby temperatura narastała do 190°C i była utrzymywana przez 10 minut przy ciśnieniu maksymalnym 19,6 bar. Szczególny charakter matrycy wymagał optymalizacji procesu przygotowania próbek. Mineralizację przeprowadzono stosując stężony HNO<sub>3</sub>, mieszaninę HNO<sub>3</sub> i HCl oraz HNO<sub>3</sub> i H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Efektywność rozkładu mokrego oceniono badając pozostałość węgla organicznego w uzyskanych mineralizatach, z zastosowaniem analizatora TOC, Sievers InnovOx (GE Analytical Instruments). Pozostałość węgla organicznego w roztworach analizowanych techniką ICP-OES może być źródłem wielu interferencji. W celu zidentyfikowania błędów analizy związanych z procedurą roztwarzania i oznaczania makro- i mikroskładników w próbkach nawozów organicznych i organiczno-mineralnych przeprowadzono analizę referencyjnych materiałów odniesienia Wepal: Marsep 259 (*Kompost*) i Marsep 275 (*Obornik krowi*).

### Literatura:

[1] Ustawa z dnia 10 lipca 2007 r. o nawozach i nawożeniu, Dz. U. nr 147 poz. 1033, z późniejszymi zmianami.

# KOSAT



## INDEKS AUTORÓW

**(W - Wykład, SZ - Sesja szkoleniowa - Zarządzanie jakością badań, K - Komunikat,  
SM - Sesja Młodych Spektroskopistów, P - Plakat)**

Anyszkiewicz Jacek .....	W-6, K-2, K-18	Grabia Monika .....	P-12, P-14
Arciszewska Żaneta .....	P-22	Gręda Krzysztof .....	K-4
Babińska Weronika .....	K-16	Gruszka Jakub .....	SM-8
Bajer Agnieszka .....	P-25	Hać Paweł .....	P-23
Bajguz Andrzej .....	SM-8	Halicz Ludwik .....	W-1, K-8, K-19
Barańkiewicz Danuta .....	K-13	Hanć Anetta .....	P-25
Baryłka Anna .....	P-20	Hewelt-Belka Weronika .....	SM-2
Biaduń Ewa .....	K-5, P-1	Jagielska Agata .....	P-6
Bicka Marta .....	P-3	Jamroz Ewa .....	K-2, K-18
Bielecka Joanna .....	P-12, P-14	Jamróz Piotr .....	K-4, K-16
Bierła Katarzyna .....	K-9, SM-7	Jankowski Krzysztof .....	SM-7
Blandhol Kjell .....	K-18	Jarosz Maciej .....	K-3
Bogusz Paulina .....	P-26	Jatkowska Natalia .....	SM-1
Borowska Magdalena .....	SM-7	Jiménez-Lamana Javier .....	K-14, SM-7
Brzezińska Karolina .....	W-9, SM-6	Kachlicki Piotr .....	K-13
Brzóska Małgorzata .....	P-16, P-17, P-18	Kalisz Małgorzata .....	P-9
Bulska Ewa .....	SZ-3, W-7, K-8, K-17, K-19, P-3, P-4, P-6, P-9	Kamińska Agnieszka .....	K-3
Buszewski Bogusław .....	W-3, K-7, K-15	Karasiński Jakub .....	K-8, K-19
Caban Magda .....	K-16	Karpiński Adam .....	P-4
Charasińska Jadwiga .....	W-6, K-11	Kępa Luiza .....	K-10, P-9
Cieślik Bartłomiej .....	P-23, P-24	Kińska Katarzyna .....	K-9
Ciszewski Mateusz .....	K-12	Klejnowska Katarzyna .....	K-12
Cruzado-Tafur Edith .....	K-9	Knapik Magdalena .....	W-6, K-11
Cyganowski Piotr .....	K-16	Kocot Karina .....	P-7, P-10
Czarniecka Marta .....	P-16	Komorowicz Izabela .....	P-21
Czech Agnieszka .....	K-11	Konieczka Piotr .....	SZ-2
Deoniziak Krzysztof .....	P-15	Konopka Anna .....	SZ-4, K-17, P-3, P-4
Długosz-Jasińska Diana .....	W-7	Konopka Witold .....	P-4
Dmitruk Norbert .....	P-11	Kostrzewa Justyna .....	W-6, K-2, K-12, K-18
Dobrowolski Ryszard .....	W-8, K-1, SM-5	Kościelniak Paweł .....	SZ-1
Dobrzyńska Joanna .....	W-8, K-1	Kośmider Leon .....	P-13
Donten Mikołaj .....	K-10, P-9	Kot-Wasik Agata .....	SM-2
Drozd Alicja .....	P-26	Kowalewska Zofia .....	W-9, SM-6
Drwał Alicja .....	P-1	Kowalik Patrycja .....	K-12
Drwał Krzysztof .....	SM-4	Kowska Joanna .....	K-5, P-1
Drzazga Michał .....	K-12	Kozłowicz Sylwia .....	W-6, K-11, K-12
Dzimitrowicz Anna .....	K-4, K-16	Krasnodębska-Ostrega Beata ...	K-5, SM-4, P-1
Gajek Magdalena .....	P-5, P-19	Kruszewska Justyna .....	P-15
Gajewski Zdzisław .....	K-17	Kruszka Dariusz .....	K-13
Gałązyn-Sidorczuk Małgorzata .....	P-16, P-17, P-18	Kulawik Sebastian .....	K-12
Garwolińska Dorota .....	SM-2	Kulińska Weronika .....	P-21
Gawor Andrzej .....	SZ-4, K-17	Laskowska Hanna .....	SM-6
Gągor Anna .....	P-2	Leśniewska Barbara .....	P-20
Gąsiorowska Iwona .....	P-9	Lewandowska Anna .....	K-10
Goc Karolina .....	K-12	Lorenc Wiktor .....	K-13
Godlewska-Żyłkiewicz Beata .....	SM-8, P-11, P-15, P-22	Łobiński Ryszard .....	W-2
Gorewoda Tadeusz .....	W-6, K-2, K-18	Maj Izabela .....	K-12
		Małejko Julita .....	SM-8, P-15
		Malicka Ewa .....	P-2
		Małek Michał .....	P-6

Mari Stéphane .....	K-14	Sobczak Andrzej .....	P-13
Markiewicz-Żukowska Renata .....	P-12, P-14	Socha Katarzyna .....	P-12, P-14
Matczuk Magdalena .....	K-3	Soroczyńska Jolanta .....	P-12, P-14
Mielcarek Konrad .....	P-12	Sulej Kinga .....	P-15
Mielech Anita .....	P-12	Szpunar Joanna .....	W-4, K-9, SM-7
Mikołajczak Wojciech .....	K-12	Szyba Dawid .....	K-2
Moskwa Justyna .....	P-12	Szymańska Katarzyna .....	SZ-4
Motyka-Pomagruk Agata .....	K-16	Szynkowska-Jóźwik Małgorzata .....	P-5, P-19
Musiela Marcjan .....	SM-3, P-7, P-8	Śledź Wojciech .....	K-16
Naliwajko Sylwia K. ....	P-12	Świdzki Krzysztof .....	K-4
Nowakowski Patryk .....	P-12, P-14	Talik Ewa .....	P-2, P-10
Olchowski Rafał .....	W-8, SM-5	Teper Dariusz .....	P-12
Ostrowski Jarosław .....	P-26	Terefinko Dominik .....	K-16
Pawlaczyk Aleksandra .....	P-5, P-19	Tomaszewski Tadeusz .....	W-7
Pączek Leszek .....	K-17	Torres Julio .....	K-17
Pohl Paweł .....	K-4, K-16	Torró Lisard .....	K-9
Pomastowski Paweł .....	W-3, K-7, K-15	Trybula Marcela .....	P-9
Prokopowicz Adam .....	P-13	Tupys Andrii .....	K-8, K-19
Puścion-Jakubik Anna .....	P-12, P-14	Turczyniak-Surdacka Sylwia .....	P-9
Pytlakowska Katarzyna .....	P-2, P-10	Wagner Barbara .....	W-7, K-10, P-6
Radoń Adrian .....	K-12	Walczak Beata .....	P-8
Railean Viorica .....	K-15	Watros Anna .....	P-26
Rajczykowski Krzysztof .....	K-12	Węlna Maja .....	K-4
Rawska Agnieszka .....	P-6	Włoga Dorota .....	P-3
Rogalska Joanna .....	P-18	Wojcieszek Justyna .....	K-14
Ruczaj Agnieszka .....	P-18	Wolska Marta .....	W-6
Rutkowska Małgorzata .....	P-24	Wróbel Katarzyna .....	W-5
Ruszczyńska Anna .....	K-17, P-6	Wróbel Kazimierz .....	W-5
Ruzik Lena .....	K-6	Wysocki Piotr .....	P-19
Rybarczyk Anna .....	P-6	Zambrzycka-Szelewa Elżbieta .....	P-11
Ryszko Urszula .....	P-26	Zawisza Beata .....	P-7, P-8
Sacharzewska Karolina .....	P-16	Zielińska Katarzyna .....	P-19
Serda Maciej .....	SM-3	Ziemińska Elżbieta .....	P-6
Sikorski Jacek .....	K-3	Zschech Ehrenfried .....	P-9
Sitko Rafał .....	SM-3, P-7, P-10	Żmudzińska Anita .....	P-14
Skorupka Katarzyna .....	P-9	Żukowska Zofia .....	K-10

# KOSAT



# WARSZTATY

*Konwersatorium Spektrometrii Atomowej, Białystok 6-8.09.2021*

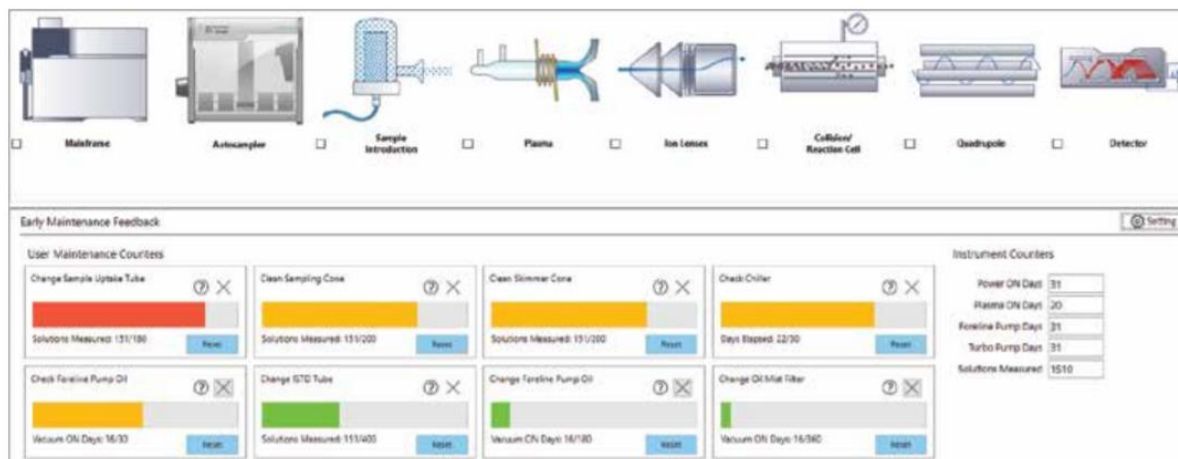
## OZNACZENIA WIELOPIERWIASTKOWE Z ZASTOSOWANIEM SPEKTROMETRII ICP-MS: MOŻLIWOŚCI ANALITYCZNE TECHNIKI I OPROGRAMOWANIA

**Paulina Zych-Murawska, Monika Stochaj-Yamani**

*Perlan Technologies Polska sp. z o.o., ul. Puławska 303, 02-785 Warszawa  
e-mail: spektroskopia@perlan.com.pl*

Spektrometria mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-MS) jest obecnie najczęściej wybieraną techniką w analizie wielopierwiastkowej. Dotyczy to zarówno laboratoriów naukowych, usługowych, jak i przemysłowych. Możliwości analityczne ICP-MS dają szerokie pole działania zarówno w tradycyjnych oznaczeniach całkowitego stężenia poszczególnych pierwiastków jak i umożliwiają zastosowanie w analizie specyjacyjnej (również jednoczesnej, wielopierwiastkowej), oznaczaniu nanocząstek, sprzężenia z innymi technikami rozdzielania. Potrzeby analityczne w zakresie oznaczeń pierwiastkowych są bardzo zróżnicowane: od rutynowych oznaczeń w obszarze regulowanym po zaawansowane prace badawcze. Zróżnicowanie to dotyczy również rodzaju matrycy, w której oznaczane są pierwiastki.

Podczas warsztatów zaprezentujemy jak poszczególne konstrukcyjne rozwiązania w spektrometrach Agilent wpływają na jakość otrzymywanych wyników. Niektóre laboratoria nadal widzą technikę ICP-MS jako skomplikowaną w konfiguracji, trudną do optymalizacji i użytkowania oraz drogą w utrzymaniu. Postaramy się „odczarować” te stereotypy związane z ICP-MS.



Rys.1. Podgląd konfiguracji ICP-MS w oprogramowaniu MassHunter

Pokażemy, w jaki sposób działa oprogramowanie sterujące i zbierające wyniki- MassHunter. Odpowiemy na pytania w zakresie przygotowania laboratorium do tego typu analiz.

## **PRAKTYCZNE ASPEKTY ANALIZY WIELOPIERWIASTKOWEJ W TRYBIE SINGLE PARTICLE ICP-MS (SP-ICP-MS)**

**Magdalena Muszyńska**

*Pro-Environment Polska Sp. z o.o., ul. Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warszawa  
e-mail: magdalena.muszyńska@pepolska.pl*

Nanocząstki (nanoparticles – NPs) to z definicji obiekty, których wszystkie trzy wymiary mieszczą się w zakresie 1 – 100 nm. Nanocząstki antropogeniczne, celowo wytwarzane przez człowieka w celu uzyskania ściśle określonych właściwości, nazywane są nanocząstkami projektowanymi (engineered nanoparticles, ENPs). Wśród nich szczególnie miejsce zajmują nanocząstki metali i ich tlenków.

Właściwości fizyczne i chemiczne nanocząstek powodują, że są to materiały znajdujące coraz szersze zastosowanie m.in. w medycynie, rolnictwie, transporcie, przemyśle, produkcji elektroniki i kosmetyków, ochronie środowiska i analityce chemicznej.

Coraz szersze wykorzystanie nanocząstek metali w rolnictwie i innych gałęziach gospodarki prowadzi do ich większego uwalniania do środowiska. Ze środowiska nanocząstki trafić mogą do organizmów żywych – roślin i zwierząt, a to z kolei otwiera możliwość ich wniknięcia do organizmu człowieka.

Potencjalny wpływ na środowisko nanocząstek metali można zrozumieć, biorąc pod uwagę ich fitotoksyczność i przemiany, jakim są poddawane. Stąd ważne jest zrozumienie losów nanocząstek w kontakcie z rośliną. Nanocząstki po dotarciu do systemu glebowego mogą przejść serię bio/geotransformacji, które ostatecznie determinują ich biodostępność i toksyczność. Po interakcji z korzeniami roślin, nanocząstki mogą się przemieścić do części nadziemnych roślin i zgromadzić w organellach komórkowych lub w przestrzeniach międzykomórkowych. Adsorpcję nanocząstek przez korzenie roślin z gleby można uznać za pierwszy etap bioakumulacji. Na tempo ich akumulacji przez korzenie ponownie wpływ mają właściwości nanocząstek i warunki środowiskowe.

Jedną z najbardziej obiecujących technik do badania nanocząstek w układach biologicznych jest Single Particle ICP-MS (SP-ICP-MS). Technika ta pozwala uzyskać informację nt. liczby, rozmiarów i dystrybucji rozmiarów badanych nanocząstek. Zyskujemy ponadto informację nt. obecności formy jonowej pierwiastka w badanym roztworze. Technikę wyróżnia możliwość prowadzenia analiz przy stężeniu nanocząstek odpowiadającym stężeniu obserwowanemu w środowisku.

Podczas warsztatów zaprezentowane zostaną praktyczne aspekty analizy nanocząstek metali w trybie SP-ICP-MS z wykorzystaniem aparatu NexION 2000 PerkinElmer z oprogramowaniem Syngistix Nano.

## NOWOCZESNE I OSZCZĘDNE PODEJŚCIE DO TECHNIKI ICP-MS

**Piotr Działowski<sup>a</sup>, Przemysław Niedzielski<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> *MS Spektrum Szkolmowski Sp.J., ul. Lubomira 4/4, 04-002 Warszawa*

<sup>b</sup> *Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, ul. Wieniawskiego 1, 61-712 Poznań*  
*e-mail: pd@msspektrum.pl*

Technika ICP-MS coraz częściej gości w naszych laboratoriach. Nic więc dziwnego, że na rynku pojawiają się coraz nowsze rozwiązania. Analytik Jena GmbH sięga korzeniami drugiej połowy XIX w. kiedy to firmę założyli panowie Carl Zeiss i Ernst Abbe. Od samego początku niemiecki producent charakteryzował się wprowadzaniem na rynek bardzo zaawansowanej i innowacyjnej aparatury (w ostatnim czasie np. wysokorozdzielczy spektrometr absorpcji atomowej z ciągłym źródłem promieniowania HR-CS AAS, czy emisyjny spektrometr optyczny z plazmą indukcyjnie sprzężoną ICP-OES o najwyższej rozdzielczości na rynku). Najnowszym urządzeniem wyprodukowanym przez Niemców są spektrometry ICP-MS.

Spektrometry ICP-MS firmy Analytik Jena umożliwiają analizę bardzo szerokiego spektrum matryc przy jednoczesnym zachowaniu bardzo dużej czułości. Przedstawimy Państwu połączenie innowacyjnych rozwiązań z jednoczesnym zminimalizowaniem kosztów eksploatacyjnych. Pokażemy również film o budowie urządzenia z jego wszystkimi zaletami, oprogramowaniu, tworzeniu metod, czy wymianie stożków w trakcie analizy.

## JAK POPRAWIĆ WYDAJNOŚĆ ORAZ CZUŁOŚĆ W SPEKTROMETRII ICP-OES

**Andrzej Lechotycki**

*Pro-Environment Polska Sp. z o.o., ul. Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warszawa  
e-mail: andrzej.lechotycki@pepolska.pl*

Wymagania stawiane współczesnym laboratoriom analitycznym są coraz większe zarówno te dotyczące czułości wykonywanych pomiarów, jak i te dotyczące ilości mierzonych próbek. Z tego względu metoda ICP-OES jest chętnie i powszechnie stosowana w analizie nieorganicznej. ICP-OES bowiem jest metodą niezwykle elastyczną umożliwiającą analizę prawie wszystkich pierwiastków układu okresowego w najróżnorodniejszych materiałach (wirtualnie każda próbka w stanie ciekłym może być analizowana). Także czułość prowadzonych oznaczeń jest wystarczająco dobra dla wielu problemów analitycznych. Dodatkowo metoda ICP-OES jest metodą wielopierwiastkową co zapewnia wysoką wydajność prowadzonych pomiarów a także umożliwia ich automatyzację. Niestety, jak każda inna metoda analityczna, ICP-OES ma swoje ograniczenia, które jednak można w znacznym stopniu ograniczyć.

W czasie warsztatów poruszone zostaną dwie podstawowe kwestie. Pierwsza, to konfiguracja aparatu i użycie dodatkowych akcesoriów, które pozwolą na ominięcie możliwych problemów analitycznych i zapewnią otrzymanie prawidłowych wyników analizy. Dobór odpowiedniego systemu wprowadzania próbek (palnika, dyszy, komory mgielnej, rozpylacza, wężyków pompy perystaltycznej, ewentualnego systemu chłodzenia komory) precyzyjnie dopasowanego do analizowanych materiałów odgrywa w tym wypadku kluczową rolę. W metodzie ICP-OES możliwości konfigurowania systemu wprowadzania próbek jest wiele, tym bardziej istotny jest właściwy wybór stosowanych rozwiązań.

Drugą kwestią jest poprawa, i tak już dużej, wydajności wykonywanych pomiarów. Obecnie dostępne systemy pozwalają na znaczne skrócenie czasu analizy poprzez zastosowanie zaworów dozujących umożliwiających płukanie systemu pobierania próbek w czasie analizy już wprowadzonej do plazmy próbki i *vice versa* czyszczenie układu wprowadzania próbek w czasie pobierania próbki. Taki system dodatkowo często umożliwia także automatyczne rozcieńczanie a także zateżanie próbek oraz przygotowanie krzywej kalibracji z jednego roztworu wyjściowego. Zastosowanie takich rozwiązań nie tylko skraca czas wykonywania analiz, ale także upraszcza przygotowanie próbek i standardów przed uruchomieniem analizy oraz poprawia czułość wykonywanych pomiarów. Prostsza procedura przygotowania próbek ogranicza możliwości popełnienia błędu. Jeżeli dodatkowo weźmiemy pod uwagę zastosowanie spektrometru jednoczesnego to wydajność wykonywanych pomiarów jest prawdopodobnie największa spośród stosowanych obecnie metod analizy.

## **iCAP PRO – NOWA GENERACJA SPEKTROMETRÓW ICP-OES**

**Filip Maśniak, Michał Krajenta**

*Spectro-Lab, ul. Warszawska 100/102, 05-092 Łomianki*

*e-mail: [filip.masniak@spectro-lab.pl](mailto:filip.masniak@spectro-lab.pl)*

Firma Spectro-Lab po raz kolejny ma przyjemność zaprezentować nową generację spektrometrów serii iCAP od Thermo Scientific. Niezrównane parametry analityczne w swojej klasie otwierają nowe możliwości, niedostępne do tej pory dla użytkowników techniki ICP-OES.

iCAP PRO umożliwia analizę śladowych zawartości pierwiastków w próbkach niezależnie od zawartości matrycy przy zachowaniu najwyższej czułości dla wszystkich pierwiastków. Spektrometr dysponuje dwoma trybami pracy - iFR (intelligent Full Range), który mierzy cały zakres długości fali w jednym pomiarze oraz trybem eUV (enhanced Ultra Violet), który mierzy zakres UV ze zwiększoną czułością.

iCAP PRO wymaga zaskakująco mało miejsca na stole i czynności konserwacyjnych. Ceramiczny pionowy palnik umożliwia analizę najtrudniejszych próbek – o wysokim zasoleniu lub ciężkich organicznych matryc bez obaw o degradację nawet przy dodaniu tlenu w roli gazu dopalającego. Paliwa, oleje, wody odpadowe oraz próbki środowiskowe mogą być analizowane bez etapu mineralizacji, zachowując bezpieczeństwo i żywotność spektrometru ICP-OES. Krótki czas uruchamiania wynoszący zaledwie pięć minut od trybu gotowości zapewnia, że spektrometr jest gotowy do analizy próbek w dowolnym momencie w ciągu dnia.

Przedstawienie możliwości iCAP'a PRO zostanie zestawione z innymi rozwiązaniami z zakresu przygotowywania próbek i mineralizatorów z serii Ethos i UltraWAVE firmy Milestone.

## **ANALIZA PRÓBEK ŚRODOWISKOWYCH NA ZAWARTOŚĆ RTĘCI Z UŻYCIEM NAJNOWSZYCH ANALIZATORÓW FIRMY NIPPON INSTRUMENTS Co.**

**Tadeusz Glenc, Sebastian Machowski**

*Testchem sp. z o.o., Niepodległości 82D, 44-370 Pszów  
e-mail: smachowski @testchem.pl*

W trakcie warsztatów zostaną zaprezentowane analizatory MA-3000 oraz MA-3 Solo. Zostaną omówione szczegóły techniczne urządzeń, zasada działania oraz możliwości analityczne. Obydwa urządzenia to dedykowane, jednopierwiastkowe analizatory atomowo-absorpcyjne z generacją zimnych par rtęci. Analizy będą wykonane w czasie rzeczywistym w trakcie warsztatów, w oparciu o wykresy wzorcowe. Próbki oraz wzorce wybrane do prezentacji to węgiel, popiół, ścieki, osady oraz pyły. Szczegółowo zostanie omówiony temat porównania techniki absorpcji atomowej oraz fluorescencji atomowej jako alternatywnych technik oznaczania śladowych zawartości rtęci.

**RENTGENOWSKA SPEKTROMETRIA FLUORESCENCYJNA  
Z DYSPERSJĄ ENERGII JAKO PROSTE, SZYBKIE I NIEZAWODNE  
NARZĘDZIE W OCENIE ZGODNOŚCI MATERIAŁÓW  
Z DYREKTYWĄ RoHS**

**Sebastian Szopa, Rafał Glaszcza**

*„SHIM-POL A.M.BORZYMOWSKI” E. Borzymowska-Reszka, A. Reszka Spółka Jawna  
ul. Lubomirskiego 5, 05-080 Izabelin  
e-mail: rafalg@shim-pol.pl*

Unia Europejska (UE) ogłosiła dyrektywę RoHS (Restriction on Hazardous Substances) w lutym 2003 roku, i wdrożyła ją formalnie 1 lipca 2006 roku. Celem dyrektywy RoHS jest wyeliminowanie z nowych urządzeń elektrycznych metali ciężkich, w tym ołowiu, rtęci, kadmu i chromu sześciowartościowego, a także polibromowanego dwufenylu (PBB) i polibromowanego eteru difenylowego (PBDE) jako środków zmniejszających palność. W związku z tą dyrektywą, producenci sprzętu elektrycznego i elektronicznego muszą brać pod uwagę stężenie powyższych niebezpiecznych substancji w produktach wprowadzanych na rynek europejski.

Firma Shimadzu opracowuje i produkuje szeroką gamę przyrządów oraz prowadzi klientów przez proces opracowywania aplikacji i metod badawczych w celu skonfigurowania systemu zgodnego z dyrektywą RoHS. Do przyrządów firmy Shimadzu przeznaczonych do tego celu należy m.in. spektrometr fluorescencji z dyspersją energii (EDXRF), w którym Shimadzu ma największy udział w rynku. Na warsztatach zostanie zaprezentowany jeden z takich aparatów spektrometr EDX-7000P firmy Shimadzu. Będą przeprowadzone ćwiczenia pokazujące jak szybko i wygodnie przeprowadzić badania zgodności w odniesieniu do opisywanej dyrektywy, której spełnienie jest coraz częściej wymagane w wielu dziedzinach życia codziennego.

# KOSAT



## PREZENTACJA FIRM

**PERLAN - TWÓJ PARTNER W ANALIZIE PIERWIASTKOWEJ**

**Monika Stochaj-Yamani**

*Perlan Technologies Polska sp. z o.o., Ul. Puławska 303, 02-785 Warszawa  
e-mail: mstochaj-yamani@perlan.com.pl*

Firma PERLAN Technologies dostarcza aparaty, akcesoria oraz kompletne rozwiązania umożliwiające odbiorcom identyfikację i prowadzenie badań tysięcy substancji, określając ich skład, budowę, właściwości fizyczne, chemiczne i biologiczne.

Częścią naszej oferty jest szereg zaawansowanych rozwiązań analitycznych w zakresie oznaczeń pierwiastkowych (AAS, MP-AES, ICP-OES, ICP-MS) i technik przygotowania próbek. W niniejszym komunikacie wskażemy na najważniejsze aspekty dotyczące kryteriów doboru aparatury oraz przygotowania laboratorium w celu oznaczania pierwiastków. Wskażemy, jakie są aktualne wymagania w obszarach regulowanych oraz pokażemy jakie są trendy.

## SPEKTROMETRIA TXRF JAKO CZUŁA I DOKŁADNA METODA OZNACZANIA PIERWIASTKÓW

**Michał Kuźdzał**

*Labsoft Sp. z o.o., ul. Puławska 469, 02-844 Warszawa  
e-mail: mk@labsoft.pl*

W 1971 roku dwaj Japończycy, Yoneda i Horiuchi, po raz pierwszy wykorzystali geometrię całkowitego wewnętrznego odbicia w technice fluorescencji rentgenowskiej (XRF), co pozwoliło na znaczną poprawę czułości i umożliwiło badanie próbek o małych objętościach (mikrolitry). Preparatyka próbek do badań z użyciem spektrometrii fluorescencji rentgenowskiej całkowitego odbicia TXRF jest łatwa – próbkę w postaci ciekłej lub zawiesiny nanosi się na płaski nośnik (dysk) tak, aby tworzyła na nim bardzo cienką warstwę o grubości mniej niż 50  $\mu\text{m}$ . Przyjmuje się, że optymalna objętość próbki to ok. 5-20  $\mu\text{l}$ .

Analizę ilościową wykonuje się z użyciem wzorca wewnętrznego dodawanego w znanym stężeniu do każdej próbki. Aby zagwarantować rzetelność i dokładność wyników, warto uwzględnić wstępną analizę jakościową w celu oszacowania zawartości pierwiastków interferujących oraz wyboru wzorca wewnętrznego i jego stężenia (np. roztwory takich pierwiastków jak Ga, Ir, V). Natomiast w przypadku zawiesin, wcześniejszą kontrolę uziarnienia próbki (sugeruje się, aby wielkość cząstek w zawieszynie była nie większa niż 50  $\mu\text{m}$ ).

Spektrometr TXRF – S4 T-STAR firmy Bruker charakteryzuje się łatwością obsługi, szybkością działania, niskimi kosztami eksploatacji i pozwala na wykonanie analiz wielopierwiastkowych. Może on śmiało konkurować ze spektrometrami np. ICP-OES, nie wymagając przy tym mineralizacji próbki i stosowania dodatkowych gazów. Urządzenie umożliwia analizę pierwiastków od Na do U. Wyróżnikiem S4 T-STAR jest możliwość zamontowania dwóch lamp rentgenowskich, co pozwala wykonać analizy z bardzo dobrą czułością rzędu  $\mu\text{g/l}$  (ppb).

Technika całkowitego odbicia XRF znajduje szerokie zastosowanie w analityce chemicznej (próbki środowiskowe i biologiczne, żywność), laboratoriach kontroli jakości, w przemyśle petrochemicznym, i farmaceutycznym, liniach badawczych w synchrotronach, przy konserwacji zabytków i w kryminalistyce. TXRF umożliwia wysoką czułość przy łatwej preparatyce próbek i niskich kosztach eksploatacji, co może znaleźć szerokie zastosowanie w rutynowych oznaczeniach pierwiastków oraz spotkać się z zainteresowaniem świata nauki i przemysłu.

## NOWATORSKIE ROZWIĄZANIA SHIMADZU W ANALIZIE PIERWIASTKOWEJ

Rafał Głaszczka

*„SHIM-POL A.M. Borzymowski” E. Borzymowska Reszka, A. Reszka Spółka Jawna  
ul. Lubomirskiego 5, 05-080 Izabelin  
e-mail: rafalg@shim-pol.pl*

Firma Shimadzu na przestrzeni ostatnich kilkadziesiąt lat aktywnie rozwijała wiele technik analitycznych umożliwiających analizę elementarną, a między nimi również techniki AAS, EDX, ICP-OES oraz ICP-MS. Zwieńczeniem tych prac jest nowa generacja spektrometrów ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej i różnymi systemami detekcji: ICPMS-2030 z analizatorem i detektorem mas oraz ICPE-9800 z detekcją optyczną (OES).

Spektrometry emisyjne ze wzbudzeniem plazmowym ICP-OES z serii ICPE-9800 to systemy które oferują najwyższą precyzję niezbędną do jednoczesnej i szybkiej analizy wielu pierwiastków, niezależnie od ich poziomu stężenia. Przyjazne oprogramowanie sprawia, że cała analiza, nawet dla początkującego użytkownika, jest łatwa i intuicyjna. Ponadto zastosowane rozwiązania techniczne (Eco-mode, mini-palnik, próżniowo zamknięty układ optyczny) znacząco redukują koszty przeprowadzanych analiz oraz zapewniają najwyższy poziom jakości. Dodatkowo stabilny spektrometr próżniowy z polichromatorem typu Echelle oraz monokrystalicznym 1-calowym detektorem CCD - zapewnia długoterminową stabilność aparatu. Spektrometry z serii ICPE-9800 odznaczają się najwyższą jakością wśród aparatów emisyjnej spektrometrii atomowej ICP wykorzystywanych do badań środowiskowych, farmaceutycznych, spożywczych, chemicznych, czy badań zawartości metali. Nowoczesne oprogramowanie ICPE Solution z największą dostępną na rynku biblioteką, która zawiera ponad 110 000 linii analitycznych. Umożliwia ono dodawanie do danej analizy pierwiastków i linii analitycznych wcześniej nie zadeklarowanych, bez konieczności ponownej analizy.

Spektrometr mas ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej ICPMS-2030 zapewnia doskonałą czułość osiągniętą przez zoptymalizowanie konstrukcji wewnętrznej oraz opracowanie nowej oktapolowej komory kolizyjnej. Instrument oferuje również najniższe na rynku zużycie argonu dzięki zastosowaniu opatentowanych przez Shimadzu mini-palnika oraz trybu ECO. Dodatkowo system wprowadzania próbki jak i złącze przez które przechodzą jony bardzo łatwo utrzymać w czystości. Elementy te są wynikiem wykorzystania wielu lat doświadczenia i wiedzy zgromadzonych na polu spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej.

Nowe oprogramowanie sterujące LabSolution ICPMS zawiera w standardzie nowoczesne i opatentowane przez firmę Shimadzu moduły Asystenta Tworzenia Metody oraz Asystenta Diagnostycznego. Funkcja Asystent Tworzenia Metody automatycznie dobiera optymalne warunki analizy ilościowej (m.in. ustala wszystkie możliwe interferencje oraz proponuje sposoby ich neutralizacji), a funkcja Asystenta Diagnostycznego zapewnia automatyczne sprawdzenie poprawności danych po pomiarze. Funkcje te zmniejszają czas pracy operatora, pomagają w tworzeniu bardziej efektywnych procedur analitycznych oraz poprawiają wiarygodność danych.

Bardzo ciekawymi przyrządami są spektrometry z serii EDX-7000P/8000P, które wyróżniają się niewielkimi rozmiarami, czułością, rozdzielczością oraz brakiem konieczności stosowania ciekłego azotu w codziennej pracy. Wbudowane w standardzie filtry pozwalają usunąć promieniowanie ciągłe i charakterystyczne lampy rentgenowskiej. Można w nich przeprowadzać pomiary próbek stałych i ciekłych bez ich wstępnego przygotowania. Oprogramowanie podzielone jest na dwa segmenty – dla zwykłego operatora, który analizuje tylko próbki, oraz dla zaawansowanego użytkownika, który przygotowuje metodykę pomiarową i analizuje widmo.

*Konwersatorium Spektrometrii Atomowej, Białystok 6-8.09.2021*

## PREZENTACJA FIRMY INTERTECH ERTEC

### Edward Reszke

*ERTEC-Poland Dr Edward Reszke, ul. Janiny Kłopotkiej 13, 54-530 Wrocław  
e-mail: ertec@ertec.pl*

Firma Ertec Poland oferuje modułowe mineralizatory mikrofalowe, które mogą być indywidualnie sterowane z jednostki PC. Każdy moduł mineralizatora posiada jedno naczynie reakcyjne, lecz doskonała kontrola parametrów, zwłaszcza błyskawiczna kontrola ciśnienia stawia te przyrządy w grupie rozpoznawanej jako najefektywniejsze.

Ertec Poland stał się także producentem specyficznych źródeł jonizacji zwanych FAPA, które są zasilane wysokim napięciem lub mikrofalami. Będą one omówione na tle opublikowanych artykułów.

## PREZENTACJA FIRMY INTERTECH POLAND

**Jarosław Grodowski**

*INTERTECH POLAND, ul. Niedźwiedzia 18 lok.3. 03 -737 Warszawa  
e-mail: jgrodowski@intertechpoland.pl*

Spektroskopia CRDS – (Cavity Ring-Down Spectrometry), nazywana Spektroskopią Strat we Wnęce Optycznej (SSWO), oparta jest na pomiarze czasu zaniku impulsu świetlnego odbijającego się od układu zwierciadeł we wnęce absorpcyjnej.

Jest to bardzo czuła metoda pomiarów spektroskopowych (długość drogi optycznej ma wiele kilometrów), pozwalająca na precyzyjne pomiary słabych linii, a jednocześnie jedyna, która umożliwia otrzymywanie widm całkowicie niezależnych od fluktuującego w czasie natężenia światła wiązki pomiarowej (pomiar odbywa się po wyłączeniu lasera). W wielu przypadkach, może być alternatywą dla kosztownej i skomplikowanej techniki IRMS.

Innowacyjne (chronione ponad 30 patentami) spektrometry zaprojektowane przez firmę **PICARRO INC z USA**, tworzą nową klasę przenośnych spektrometrów CRDS przystosowanych do pracy w terenie.

Otwiera to nowe możliwości dla zastosowań takich jak monitoring środowiska, monitoring emisji, wycieków gazu ziemnego, poszukiwania gazu łupkowego, technologii czystych pomieszczeń, a także monitorowanie procesu bio-farmaceutycznych i badania oryginalności produktów.

Analizator dostarcza wyników w czasie rzeczywistym, które mogą być transmitowane przez sieć GPRS, gwarantuje wysoką precyzję i czułość, zakres pomiarowy od ppt do %.

Opcjonalny moduł do spopielenia pozwala na analizę próbek stałych.

**Pomiar stężenia izotopów węgla C-12 and C-13 , azotu N-14 i N-15, wodoru i deuteru oraz tlenu O-16, O-17 i O-18, pozwala na monitorowanie powietrza, wody oraz m. in. NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, HF, H<sub>2</sub>S.**

Możliwość zdalnej, bezobsługowej pracy, trwałość i odporność na zmiany temperatury, ciśnienia i wibracje pozwalają na pracę w najtrudniejszych warunkach środowiskowych.

**ARGUMENTY POTWIERDZAJĄCE SKUTECZNOŚĆ TECHNIKI  
STOSOWANEJ W NOWOCZESNYCH SPEKTROMETRACH ED-XRF**

**Adam Jarosiewicz**

*SPECTRO POLAND Sp. z o.o., Józefów, ul. Wiślana 28  
e-mail: adam.jarosiewicz@spectro.pl*

Zapraszamy do zapoznania się z multimedialną prezentacją na temat nowoczesnych rozwiązań stosowane w wysokiej klasy spektrometrach fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją energii ED-XRF.

**ZAAWANSOWANA TECHNOLOGIA STOSOWANA  
W NOWOCZESNYCH SPEKTROMETRACH EMISYJNYCH ICP-OES**

**Adam Jarosiewicz**

*SPECTRO POLAND Sp. z o.o., Józefów, ul. Wiślana 28  
e-mail: adam.jarosiewicz@spectro.pl*

Zapraszamy do zapoznania się z multimedialną prezentacją na temat nowoczesnych rozwiązań stosowanych w wysokiej klasy spektrometrach emisyjnych ICP-OES.

# KOSAT



## LISTA UCZESTNIKÓW

- 1. Anyszkiewicz Jacek** mgr inż.  
Sieć Badawcza Łukasiewicz - Instytut Metali Nieżelaznych,  
Centrum Chemii Analitycznej, ul. Sowińskiego 5, 44-100 Gliwice  
e-mail: jacek.anyszkiewicz@imn.lukasiewicz.gov.pl
- 2. Arciszewska Żaneta**, mgr  
Uniwersytet w Białymstoku, Wydział Chemii, Zakład Chemii Analitycznej,  
ul. K. Ciołkowskiego 1K, 15-245 Białystok,  
e-mail: z.arciszewska@uwb.edu.pl
- 3. Baralkiewicz Danuta**, prof. dr hab.  
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Zakład Analizy  
Śladowej ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań  
e-mail: danutaba@amu.edu.pl
- 4. Barylka Anna**, mgr  
Uniwersytet w Białymstoku, Wydział Chemii, ul. Ciołkowskiego 1K, 15-245 Białystok  
e-mail: a.barylka@uwb.edu.pl
- 5. Bicka Marta**, mgr  
Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych,  
ul. Żwirki i Wigury 101, 02-093 Warszawa  
e-mail: mbicka@chem.uw.edu.pl
- 6. Bielecka Joanna**, mgr  
Uniwersytet Medyczny w Białymstoku, Wydział Farmaceutyczny z Oddziałem Medycyny  
Laboratoryjnej, Zakład Bromatologii, ul. A. Mickiewicza 2D, 15-222 Białystok  
e-mail: joanna.bielecka@umb.edu.pl
- 7. Borowska Magdalena**, mgr inż.  
Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa  
Université de Pau et des Pays de l'Adour, LCABIE, IPREM UMR 5254, 64053,  
Pau, France  
e-mail: mbartosiak@ch.pw.edu.pl
- 8. Brzezińska Karolina**, mgr inż.  
Politechnika Warszawska, Wydział Budownictwa, Mechaniki i Petrochemii  
ul. Łukasiewicza 17, 09-410 Płock  
e-mail: karolina.brzezinska@pw.edu.pl
- 9. Brzóska Małgorzata Michalina**, prof. dr hab.  
Uniwersytet Medyczny w Białymstoku, Zakład Toksykologii  
ul. A. Mickiewicza 2C, 15-222 Białystok  
e-mail: malgorzata.brzoska@umb.edu.pl
- 10. Buczek Anna**, mgr  
Centrum Badań i Dozoru Górnictwa Podziemnego Sp. z o.o.  
ul. Lędzińska 8, 43-143 Lędziny  
e-mail: a.buczek@cbidgp.pl
- 11. Bulska Ewa**, prof. dr hab.  
Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych  
ul. Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warszawa  
e-mail: ebulska@chem.uw.edu.pl

- 12. Buszewski Bogusław**, prof. dr hab.  
Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Wydział Chemii, Katedra Chemii Środowiska i Bioanalityki, ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń  
Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Interdyscyplinarne Centrum Nowoczesnych Technologii, ul. Wileńska 4, 87-100 Toruń  
e-mail: bbuszi@umk.pl
- 13. Cieślik Bartłomiej**, dr inż.  
Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii Analitycznej, ul. Gabriela Narutowicza 11/12, 80-233, Gdańsk  
e-mail: bartlomiej.cieslik@pg.edu.pl
- 14. Czapnik Aneta**  
Centralne Laboratorium Kryminalistyczne Policji, Aleje Ujazdowskie 7, 00-583, Warszawa  
e-mail: aneta.czapnik@policja.gov.pl
- 15. Dobrowolski Ryszard**, prof. dr hab.  
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych Pl. Marii Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin  
e-mail: rdobrow@poczta.umcs.lublin.pl
- 16. Dobrzyńska Joanna**, dr  
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych Pl. Marii Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin  
e-mail: joanna.dobrzynska@poczta.umcs.lublin.pl
- 17. Drwał Alicja**, mgr  
Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa  
e-mail: akuzelewska@chem.uw.edu.pl
- 18. Drwał Krzysztof**, mgr  
Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa  
e-mail: kdrwal@chem.uw.edu.pl
- 19. Działowski Piotr**  
MS Spektrum Szkolmowski Sp.J., ul. Lubomira 4/4, 04-002 Warszawa  
e-mail: pd@msspektrum.pl
- 20. Dzimitrowicz Anna**, dr inż.  
Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii Analitycznej i Metalurgii Chemicznej, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław  
e-mail: anna.dzimitrowicz@pwr.edu.pl
- 21. Gajek Magdalena**, mgr inż.  
Politechnika Łódzka, Wydział Chemiczny, Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź  
e-mail: magdalena.gajek@edu.p.lodz.pl
- 22. Galażyn-Sidorczuk Małgorzata**, dr  
Uniwersytet Medyczny w Białymstoku, Zakład Toksykologii, ul. A. Mickiewicza 2C, 15-222 Białystok  
e-mail: malgorzata.galazyn-sidorczuk@umb.edu.pl

- 23. Gama Sofia, dr**  
Uniwersytet w Białymstoku, Wydział Chemii, ul. Ciołkowskiego 1K, 15-245 Białystok  
e-mail: sofia.gama@uwb.edu.pl
- 24. Garwolińska Dorota, dr inż.**  
Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, ul. G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk  
e-mail: dorota.garwolinska@pg.edu.pl
- 25. Gawor Andrzej, mgr**  
Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych  
ul. Żwirki i Wigury 101, 02-093 Warszawa  
e-mail: agawor@chem.uw.edu.pl
- 26. Gąsiorowska Iwona, mgr**  
Uniwersytet Warszawski, Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych,  
ul. Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warszawa  
e-mail: igasiorowska@cnbc.uw.edu.pl
- 27. Glenc Tadeusz, dr**  
Testchem sp. z o.o., Niepodległości 82D, 44-370 Pszów  
e-mail: biuro@testchem.pl
- 28. Głaszczka Rafał, dr inż.**  
„SHIM-POL A.M. Borzymowski” E. Borzymowska Reszka, A. Reszka Spółka Jawna  
ul. Lubomirskiego 5, 05-080 Izabelin  
e-mail: rafalg@shim-pol.pl
- 29. Godlewska-Żyłkiewicz Beata, prof. dr hab.**  
Uniwersytet w Białymstoku, Wydział Chemii, ul. Ciołkowskiego 1K, 15-245 Białystok  
e-mail: bgodlew@uwb.edu.pl
- 30. Gorewoda Marta, mgr inż.**  
Avantor Performance Materials Poland, ul. Sowińskiego 11, 44-121 Gliwice  
e-mail: marta.gorewoda@avantorsciences.com
- 31. Gorewoda Tadeusz, dr inż.**  
Sieć Badawcza Łukasiewicz - Instytut Metali Nieżelaznych,  
ul. Sowińskiego 5, 44-100 Gliwice  
e-mail: tadeusz.gorewoda@imn.lukasiewicz.gov.pl
- 32. Grodowski Jarosław, mgr. inż.**  
INTERTECH POLAND, ul. Niedźwiedzia 18 lok. 3, 03 -737 Warszawa  
e-mail: jgrodowski@intertechpoland.pl
- 33. Gruszka Jakub, mgr**  
Uniwersytet w Białymstoku, Wydział Chemii, ul. Ciołkowskiego 1K, 15-245 Białystok  
e-mail: jakubgruszka@onet.pl
- 34. Hać Paweł, mgr inż.**  
Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii Analitycznej,  
ul. Gabriela Narutowicza 11/12, 80-233, Gdańsk  
e-mail: pawel.hac@pg.edu.pl

- 35. Halicz Ludwik, prof.**  
Uniwersytet Warszawski, Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych,  
Izraelski Instytut Geologiczny  
e-mail: ludwik@gsi.gov.il
- 36. Hanć Anetta, dr hab., prof. UAM**  
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Zakład Analizy  
Śladowej, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań,  
e-mail: anettak@amu.edu.pl
- 37. Jagielska Agata, mgr**  
Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych,  
ul. Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warszawa  
e-mail: ajagielska@chem.uw.edu.pl
- 38. Jamróz Piotr, dr hab. inż.**  
Politechnika Wroclawska, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii Analitycznej i Metalurgii  
Chemicznej, Wyb. Stanisława Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław  
e-mail: piotr.jamroz@pwr.edu.pl
- 39. Janasik Beata, dr hab.**  
Instytut Medycyny Pracy imienia prof. dra med. Jerzego Nofera,  
ul. św. Teresy od Dzieciątka Jezus 8, 91-348 Łódź  
e-mail: beata.janasik@imp.lodz.pl
- 40. Jankowski Krzysztof**  
Pro-Environment Polska Sp. z o.o., ul. Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warszawa  
e-mail: krzysztof.jankowski@pepolska.pl
- 41. Jarosiewicz Adam**  
SPECTRO POLAND Sp. z o.o., ul. Wiślana 28, Józefów  
e-mail: adam.jarosiewicz@spectro.pl
- 42. Jatkowska Natalia, dr inż.**  
Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii Analitycznej,  
ul. G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk  
e-mail: natalia.jatkowska@pg.edu.pl
- 43. Karasiński Jakub, dr**  
Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych,  
ul. Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warszawa  
e-mail: jkarasinski@cnbc.uw.edu.pl
- 44. Karpiński Adam, mgr**  
Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa  
e-mail: akarpinski@chem.uw.edu.pl
- 45. Kasprzyk Monika, mgr inż.**  
Avantor Performance Materials Poland, ul. Sowińskiego 11, 44-121 Gliwice  
e-mail: monika.kasprzyka@avantorsciences.com
- 46. Katryńska Danuta, mgr**  
DANLAB, ul. Handlowa 6A, 15-399 Białystok  
e-mail: dyrektor@danlab.pl

- 47. Katryński Krzysztof, dr**  
DANLAB, ul. Handlowa 6A, 15-399 Białystok  
e-mail: kkatrynski@danlab.pl
- 48. Kępa Luiza, mgr**  
Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa  
e-mail: llinowska@chem.uw.edu.pl
- 49. Kińska Katarzyna, dr**  
Institute of Analytical Sciences and Physical Chemistry for the Environment and Materials (IPREM), CNRS-UPPA UMR 5254, Pau, France  
e-mail: k.kinska@univ-pau.fr
- 50. Knapik Magdalena, mgr**  
Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Metali Nieżelaznych, Centrum Chemii Analitycznej, ul. Sowińskiego 5, 44-100 Gliwice  
e-mail: magdalena.knapik@imn.lukasiewicz.gov.pl
- 51. Knapik Piotr, mgr**  
Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Metalurgii Żelaza, ul. K. Miarki 12-14, 44-100 Gliwice  
e-mail: piotr.knapik@imn.lukasiewicz.gov.pl
- 52. Kocot Karina, dr**  
Uniwersytet Śląski, Instytut Chemii, ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice  
e-mail: karina.kocot@us.edu.pl
- 53. Kojło Anatol, prof. dr hab.**  
Uniwersytet w Białymstoku, Wydział Chemii, ul. Ciołkowskiego 1K, 15-245 Białystok  
e-mail: kojlo@uwb.edu.pl
- 54. Komorowicz Izabela, dr hab.**  
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Zakład Analizy Śladowej, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań  
e-mail: iza.k@amu.edu.pl
- 55. Konieczka Piotr, prof. dr hab. inż.**  
Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii Analitycznej, 80-233 Gdańsk, ul. G. Narutowicza 11/12  
e-mail: piotr.konieczka@pg.edu.pl
- 56. Kostrzewa Justyna, mgr**  
Sieć Badawcza Łukasiewicz-Instytut Metali Nieżelaznych, Centrum Chemii Analitycznej, ul. Sowińskiego 5, 44-100 Gliwice  
e-mail: justyna.kostrzewa@imn.lukasiewicz.gov.pl
- 57. Kościelniak Paweł, prof. dr hab.**  
Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków  
e-mail: pawel.koscielniak@uj.edu.pl
- 58. Kowalewska Zofia, dr hab., prof. PW**  
Politechnika Warszawska, Wydział Budownictwa, Mechaniki i Petrochemii, ul. Łukasiewicza 17, 09-410 Płock,  
e-mail: zofia.kowalewska@pw.edu.pl, zofia.kowalewska@gmail.com

- 59. Kowalska Joanna, dr**  
Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa  
e-mail: askow@chem.uw.edu.pl
- 60. Kozłowicz Sylwia, mgr inż.**  
Sieć Badawcza Łukasiewicz - Instytut Metali Nieżelaznych Centrum Chemii Analitycznej  
ul. Sowińskiego 5, 44-100 Gliwice  
e-mail: sylwia.kozlowicz@imn.lukasiewicz.gov.pl
- 61. Krajenta Michał**  
Spectro-Lab, ul. Warszawska 100/102, 05-092, Łomianki  
e-mail: info@spectro-lab.pl
- 62. Krasnodębska-Ostręga Beata, prof. dr hab.**  
Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, ul. Pasteura 1, 02-093, Warszawa  
e-mail: bekras@chem.uw.edu.pl
- 63. Kubiak Mariusz, inż.**  
MS Spektrum, ul. Lubomira 4, 04-002 Warszawa  
e-mail: mku@msspektrum.pl
- 64. Kuraś Renata, dr**  
Instytut Medycyny Pracy im. prof. dra med. Jerzego Nofera,  
ul. św. Teresy od Dzieciątka Jezus 8, 91-348 Łódź  
e-mail: Renata.Kuras@imp.lodz.pl
- 65. Kuźdzał Michał, dr**  
Labsoft Sp. z o.o., ul. Puławska 469, 02-844 Warszawa  
e-mail: mk@labsoft.pl
- 66. Lechotycki Andrzej, dr**  
Pro-Environment Polska Sp. z o.o., ul. Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warszawa,  
e-mail: andrzej.lechotycki@pepolska.pl
- 67. Leśniewska Barbara, dr hab.**  
Uniwersytet w Białymstoku, Wydział Chemii, ul. Ciołkowskiego 1K, 15-245 Białystok  
e-mail: blesniew@uwb.edu.pl
- 68. Lorenc Wiktor, dr**  
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Zakład Analizy  
Śladowej ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań  
e-mail: wlorenc@amu.edu.pl
- 69. Lukianenko Oleksandr, mgr**  
Fertico Sp. z o.o.  
e-mail: oleksandr.lukianenko@fertico.com.pl
- 70. Łobiński Ryszard, prof. dr hab.**  
Institute of Analytical Sciences and Physical Chemistry for the Environment and  
Materials, CNRS UMR 5254, 2, av. Pr. Angot, 64053 Pau, Francja  
e-mail: ryszard.lobinski@univ-pau.fr
- 71. Machowski Sebastian, mgr**  
Testchem sp. z o.o., Niepodległości 82D, 44-370 Pszów  
e-mail: smachowski @testchem.pl

- 72. Maksymiuk Katarzyna**, mgr  
EGMAX Katarzyna Maksymiuk, ul. Wysoka 7, 15-523 Grabówka  
e-mail: egmax@o2.pl
- 73. Malejko Julita**, dr  
Uniwersytet w Białymstoku, Wydział Chemii, ul. Ciołkowskiego 1K, 15-245 Białystok  
e-mail: j.malejko@uwb.edu.pl
- 74. Maśniak Filip**  
Spectro-Lab, ul. Warszawska 100/102, 05-092, Łomianki  
e-mail: filip.masniak@spectro-lab.pl
- 75. Matczuk Magdalena**, dr inż.  
Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii Analitycznej,  
ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa  
e-mail: mmatczuk@ch.pw.edu.pl
- 76. Mikołajczak Ewa**, mgr  
Wodociągi Białostockie Sp. z o.o., Młynowa 52/1, 15-369 Białystok  
e-mail: emikolajczak@wobi.pl
- 77. Musielak Marcin**, mgr  
Uniwersytet Śląski w Katowicach, Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych, Instytut  
Chemii, ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice  
e-mail: mmusielak@us.edu.pl
- 78. Muszyńska Magdalena**, mgr  
Pro-Environment Polska Sp. z o.o., ul. Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warszawa  
e-mail: magdalena.muszynska@pepolska.pl
- 79. Nalewajko-Sielwoniuk Edyta**, dr hab.  
Uniwersytet w Białymstoku, Wydział Chemii, ul. Ciołkowskiego 1K, 15-245 Białystok  
e-mail: nedyta@uwb.edu.pl
- 80. Olchowski Rafał**, mgr  
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych,  
Katedra Chemii Analitycznej, pl. Marii Curie-Skłodowskiej 2, 20-031 Lublin  
e-mail: rafal.olchowski@poczta.umcs.lublin.pl
- 81. Pakieła Anna**  
Agencja Reklamowa Malamut, Al. Gen. Sikorskiego 13 lok. 27, 02-758 Warszawa  
e-mail: a.pakieła@arMalamut.pl
- 82. Pawlaczyk Aleksandra**, dr inż.  
Politechnika Łódzka, Wydział Chemiczny, Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej,  
ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź  
e-mail: aleksandra.pawlaczyk@p.lodz.pl
- 83. Pisarska Anna**, mgr inż.  
Instytut Medycyny Pracy im. prof. dra med. Jerzego Nofera,  
ul. św. Teresy od Dzieciątka Jezus 8, 91-348 Łódź  
e-mail: anna.paszowska@imp.lodz.pl

- 84. Podsiadły Tomasz, mgr**  
Instytut Medycyny Pracy im. prof. dra med. Jerzego Nofera  
ul. św. Teresy od Dzieciątka Jezus 8, 91-348 Łódź  
e-mail: tomasz.podsiadly@imp.lodz.pl
- 85. Pomastowski Paweł, dr hab.**  
Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Interdyscyplinarne Centrum Nowoczesnych  
Technologii, ul. Wileńska 4, 87-100 Toruń  
e-mail: p.pomastowski@umk.pl
- 86. Póltorak Łukasz, dr**  
Uniwersytet Łódzki, Wydział Chemii, ul. Tamka 12, 91-403 Łódź  
e-mail: lukasz.poltorak@chemia.uni.lodz.pl
- 87. Prokopowicz Adam, dr**  
Instytut Ekologii Terenów Uprzemysłowionych, Centralne Laboratorium,  
ul. Kossutha 6, 40-844 Katowice  
e-mail: a.prokopowicz@ietu.pl
- 88. Puścion-Jakubik Anna, dr**  
Uniwersytet Medyczny w Białymstoku, Wydział Farmaceutyczny z Oddziałem Medycyny  
Laboratoryjnej, Zakład Bromatologii, ul. A. Mickiewicza 2D, 15-222 Białystok  
e-mail: anna.puscion-jakubik@umb.edu.pl
- 89. Pytlakowska Katarzyna, dr hab.**  
Uniwersytet Śląski, Instytut Chemii, ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice  
e-mail: katarzyna.pytlakowska@us.edu.pl
- 90. Railean Viorica, dr**  
Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Interdyscyplinarne Centrum Nowoczesnych  
Technologii, ul. Wileńska 4, 87-100 Toruń  
e-mail: viorica.railean@umk.pl
- 91. Reszke Edward, dr inż.**  
ERTEC-Poland Dr Edward Reszke. ul. Janiny Kłopotckiej 13, 54-530 Wrocław  
e-mail: ertec@ertec.pl
- 92. Ruczaj Agnieszka, mgr**  
Uniwersytet Medyczny w Białymstoku, Zakład Toksykologii, ul. Mickiewicza 2C,  
15-222 Białystok  
e-mail: agnieszka.ruczaj@umb.edu.pl
- 93. Ruszczyńska Anna, dr**  
Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, Centrum Nauk Biologiczno Chemicznych  
ul. Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warszawa  
e-mail: aruszcz@chem.uw.edu.pl
- 94. Rutkowska Małgorzata, dr inż.**  
Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii Analitycznej,  
ul. G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk  
e-mail: malgorzata.rutkowska@pg.edu.pl

- 95. Ruzik Lena**, dr hab. inż.  
Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii Analitycznej,  
ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa  
e-mail: lena.ruzik@pw.edu.pl
- 96. Ryszko Urszula**, mgr  
Sieć Badawcza Łukasiewicz - Instytut Nowych Syntez Chemicznych,  
Laboratorium Analityczne, al. Tysiąclecia PP 13A, 24-110 Puławy  
e-mail: urszula.ryszko@ins.lukasiewicz.gov.pl
- 97. Sadowska Elżbieta**, mgr  
Wodociągi Białostockie Sp. z o.o., Młynowa 52/1, 15-369 Białystok  
e-mail: esadowska@wobi.pl
- 98. Sipa Karolina**, dr  
Uniwersytet Łódzki, Wydział Chemii, ul. Tamka 12, 91-403 Łódź  
e-mail: karolina.sipa@chemia.uni.lodz.pl
- 99. Sitko Rafał**, prof. dr hab.  
Uniwersytet Śląski w Katowicach, Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych,  
Instytut Chemii, ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice  
e-mail: rafal.sitko@us.edu.pl
- 100. Stochaj-Yamani Monika**  
Perlan Technologies Polska sp. z o.o., ul. Puławska 303, 02-785 Warszawa  
e-mail: mstochaj-yamani@perlan.com.pl
- 101. Szkolmowski Mariusz**, mgr inż.  
MS Spektrum, ul. Lubomira 4, 04-002 Warszawa  
e-mail: ms@msspektrum.pl
- 102. Szopa Sebastian**  
„SHIM-POL A.M.BORZYMOWSKI” E.Borzymowska-Reszka, A.Reszka Spółka Jawna  
ul. Jana Kochanowskiego 49a, 01-864 Warszawa  
e-mail: biuro@shim-pol.pl
- 103. Szpunar Joanna**, prof. dr hab. inż.  
Institute of Analytical Sciences and Physical Chemistry for Environment and Materials,  
IPREM, CNRS UMR 5254, Hélioparc, 2, av. Pr. Angot, 64053 Pau, Francja  
e-mail: joanna.szpunar@univ-pau.fr
- 104. Sztompka Piotr**, mgr inż.  
Perlan Technologies Polska sp. z o.o., ul. Puławska 303, 02-785 Warszawa  
e-mail: spektroskopia@perlan.com.pl
- 105. Szymańska Katarzyna**, mgr  
isoeKSpert Katarzyna Szymańska, ul. gen. Kleeberga 36F, 05-200 Wołomin  
e-mail: kszymanska82@gmail.com
- 106. Szyńska-Malgorzata**, prof. dr hab. inż.  
Politechnika Łódzka, Wydział Chemiczny, Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej  
ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź  
e-mail: malgorzata.szynkowska@p.lodz.pl

- 107. Trynda Anna, dr**  
Centralne Laboratorium Kryminalistyczne Policji, Aleje Ujazdowskie 7,  
00-583 Warszawa  
e-mail: anna.trynda@policja.gov.pl
- 108. Tupys Andrii, dr**  
Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych  
ul. Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warszawa  
e-mail: atupys@cnbc.uw.edu.pl
- 109. Turkowicz Monika, dr**  
Wojewódzka Stacja Sanitarно-Epidemiologiczna w Białymstoku,  
ul. Legionowa 8, 15-099 Białystok  
e-mail: m.turkowicz@bialystok.wsse.gov.pl
- 110. Wagner Barbara, dr hab.**  
Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych  
ul. Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warszawa  
e-mail: barbog@chem.uw.edu.pl
- 111. Wojciechowski Marcin, dr**  
Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, ul. L. Pasteura 1, 02-093 Warszawa  
e-mail: mawoj@chem.uw.edu.pl
- 112. Wojcieszek Justyna, dr inż.**  
Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii Analitycznej,  
ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa  
e-mail: jwojcieczek@ch.pw.edu.pl
- 113. Wołyniec Elżbieta, dr**  
Uniwersytet w Białymstoku, Wydział Chemii, ul. Ciołkowskiego 1K, 15-245 Białystok  
e-mail: elaw@uwb.edu.pl
- 114. Wróbel Katarzyna, prof. dr hab.**  
Uniwersytet w Guanajuato, Wydział Chemii, Meksyk  
e-mail: katarzyk@yahoo.com, katarzykk@gmail.com
- 115. Zambrzycka-Szelewa Elżbieta, dr**  
Uniwersytet w Białymstoku, Wydział Chemii, ul. Ciołkowskiego 1K, 15-245 Białystok  
e-mail: elazamb@uwb.edu.pl
- 116. Zassowska Aleksandra, dr inż.**  
Sieć Badawcza Łukasiewicz - Instytut Metalurgii Żelaza,  
ul. K. Miarki 12-14, 44-100 Gliwice  
e-mail: aleksandra.zassowska@imz.pl
- 117. Zawisza Beata, dr hab.**  
Uniwersytet Śląski w Katowicach, Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych,  
Instytut Chemii, Szkolna 9, 40-006 Katowice  
e-mail: beata.zawisza@us.edu.pl
- 118. Zych-Murawska Paulina, mgr inż.**  
Perlan Technologies Polska sp. z o.o., ul. Puławska 303, 02-785 Warszawa  
e-mail: spektroskopia@perlan.com.pl