

IX Konferencja Chemometria i Metrologia w Analityce

6–8 marca 2024 Poznań



**Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
Wydział Chemii Zakład Analizy Śladowej**

Zespół Chemometrii i Metrologii Komitetu Chemii Analitycznej PAN

Instytut Ekspertyz Sądowych im. prof. dr. Jana Sehna w Krakowie

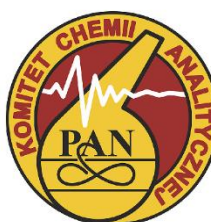
Komitet Honorowy

Prof. dr hab. Maciej Kubicki, Dziekan Wydziału Chemii UAM

Krzysztof Skrzypczak, Dyrektor Okręgowego Urzędu Miar w Poznaniu



Wydział Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
Zakład Analizy Śladowej



IX KONFERENCJA CHEMOMETRIA I METROLOGIA W ANALITYCE

Komitet Naukowy

Przewodnicząca: Prof. dr hab. Danuta Barańkiewicz

Dr hab. inż. Aleksander Astel, prof. AP
Prof. dr hab. Ewa Bulska
Prof. dr hab. Bogusław Buszewski, czł. koresp. PAN
Prof. dr hab. inż. Patrycja Ciosek-Skibińska
Prof. dr hab. Michał Daszykowski
Prof. dr hab. Ryszard Dobrowolski
Prof. dr hab. Beata Godlewska-Żyłkiewicz
Dr hab. Anetta Hanć, prof. UAM
Dr hab. Wojciech Hyk, prof. UW
Prof. dr hab. Joanna Karpińska
Prof. dr hab. n. farm. Łukasz Komsta
Prof. dr hab. inż. Piotr Konieczka
Dr inż. Agnieszka Martyna
Prof. dr hab. inż. Jan Mazerski
Prof. dr hab. Andrzej Parczewski
Prof. dr hab. Zbigniew Stojek
Prof. dr hab. Piotr Szefer
Prof. dr hab. inż. Małgorzata Szynkowska-Jóźwik
Prof. dr hab. Beata Walczak
Prof. dr hab. Romuald Wódzki
Prof. dr hab. Grzegorz Zadora
Dr hab. inż. Paweł Zagrodzki, prof. UJ
Prof. dr hab. Dariusz Zuba

Komitet Organizacyjny

Przewodnicząca: Prof. dr hab. Danuta Barańkiewicz

Dr hab. Anetta Hanć, prof. UAM (UAM)
Dr hab. Izabela Komorowicz (UAM)
Dr hab. Adam Sajnóg (UAM)
Mgr Elwira Koko (UAM)
Prof. dr hab. Grzegorz Zadora (IES)
Prof. dr hab. Dariusz Zuba (IES)
Dr Alicja Menżyk (IES)

Poznań, 6 – 8 marca 2024

IX KONFERENCJA CHEMOMETRIA I METROLOGIA W ANALITYCE

Partnerzy Konferencji



Authorized Distributor for Poland



Patronat medialny

Laboratorium

PRZEGLĄD OGÓLNOPOLSKI

Poznań, 6 – 8 marca 2024

IX KONFERENCJA CHEMOMETRIA I METROLOGIA W ANALITYCE

Zaproszeni goście



Prof. zw. dr hab. dr hc. Bogusław Buszewski,

czł. rzecz. PAN jest specjalistą z zakresu chemii analitycznej i chemii środowiska. Studia wyższe ukończył na Wydziale Matematyki-Fizyki-Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej (UMCS) w Lublinie. W 1986 r. otrzymał stopień doktora na Wydziale Technologii Chemicznej Słowackiego Uniwersytetu Technicznego w Bratysławie. W 1992 r. uzyskał stopień doktora habilitowanego, a w 1994 i 1999 r. otrzymał tytuł naukowy profesora chemii i prof. zwyczajnego. Był stypendystą Fundacji Alexandra Humboldta w Instytucie Chemii Organicznej na Uniwersytecie w Tybindze oraz Fundacji Cradforda na Uniwersytecie w Lund w Szwecji, jak również wielu innych stypendiów w uznanych ośrodkach naukowych. Zainteresowania naukowe prof. Buszewskiego związane są z chemią

analityczną, medyczną i środowiska jak też fizykochemią zjawisk powierzchniowych oraz z zastosowaniem chromatografii i technik pokrewnych (HPLC, SPE, GC, CZE, P&T/GC, GC/MS, LC/MS). Zajmuje się również metodami przygotowania próbek, spektroskopią i chemometrią. Jest autorem i współautorem ponad 773 publikacji 56 patentów i licznych wykładów na zaproszenie. Należy do grona najczęściej cytowanych polskich chemików (ponad 20000 cytowań, h = 62). Promotor 45 doktoratów i opiekun 16 zakończonych habilitacji. Za liczne zasługi Profesor był wielokrotnie wyróżniany w kraju i za granicą, m.in. Złotym Krzyżem Zasługi, Krzyżem Kawalerskim Orderu Odrodzenia Polski Polonia Restituta, Medalem Komisji Edukacji Narodowej, Medalem prof. W. Kemuli, Złotym Medalem Słowackiego Towarzystwa Chemicznego i Mołdawskiej Akademii Nauk oraz nagrodami, m.in. Prezesa Rady Ministrów, Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego, Ministra Zdrowia, Fundacji Humboldta, EuCheMS Award, Naczelnej Organizacji Technicznej, PTChem oraz subwencji profesorskiej Mistrz Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej czy Nagroda PAN im. M. Skłodowskiej Curie. W 2011 r. prof. Buszewski uhonorowany został godnością profesora honorowego Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu, w 2013 r. otrzymał tytuł doktora honoris causa Uniwersytetu Św. Cyryla i Metodego w Trnawie (Słowacja), a w 2017r. tytuł doktora honoris causa Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie.

W 2018 roku uzyskał tytuł doctora honoris causa Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu. Przez dwie kadencje sprawował funkcję prezesa Societas Humboldtiana Polonorum, prezesa Polskiego Towarzystwa Chemicznego i prezydenta European Society for Separation Science. Jest członkiem Centralnej Komisji ds. Stopni i Tytułów (druga kadencja) i przewodniczącym Komitetu Chemii Analitycznej PAN. Jest również członkiem rzeczywistym PAN



Dr Monica Casale (Dipartimento di Farmacia Università di Genova, Italy) got her MSc degree in Pharmaceutical Chemistry and Technology, cum laude, in 2003 and her PhD in Medical, Food and Cosmetic Sciences in 2007, at the University of Genova. She is currently Associate Professor in the Research Group in Analytical Chemistry and Chemometrics at the University of Genova, Department of Pharmacy.

Research Interests: scientific activity in theoretical and applicative chemometrics and development of advanced and non-destructive analytical methods for food traceability and clinical-diagnostic problems. Collaborations, demonstrated by scientific publications, with numerous research groups from national or international Universities or Research Institutes.

She spent three periods of Training Abroad, in Spain and Germany.

She is Scientific Referent and participant of several research projects and supervisor of PhD students.

Awarded as the BuchiNirAward during the '14th International Conference on NIR' held in Bangkok in 2009. She is currently President of the Italian Society of NIR Spectroscopy -SISNIR (since October 2016) and Associate Editor for 'JNIRS- Journal of Near Infrared Spectroscopy'.

Poznań, 6 – 8 marca 2024

IX KONFERENCJA CHEMOMETRIA I METROLOGIA W ANALITYCE



Prof. dr hab. Ewa Bulska, Pracownik Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego (UW). Od 2005 r. kierownik Centrum Metrologii Chemicznej UW, a od 2013 roku dyrektor Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych UW. Członek Komitetu Chemii Analitycznej PAN oraz przewodnicząca Zespołu Spektrometrii Atomowej KChA PAN, członek Polskiego Towarzystwa Chemicznego, członek zarządu Klubu Polskich Laboratoriów Badawczych POLLAB, członek zarządu międzynarodowej organizacji EuroLab. Od 2017 roku przewodnicząca Rady Metrologii przy Prezesie Głównego Urzędu Miar. Jest przewodniczącą Rady Programowej wydawnictwa MALAMUT.

Prof. E. Bulska posiada w swoim dorobku ponad 200 publikacji naukowych. Jest również autorką podręcznika „Metrologia Chemiczna”, wydanego przez wydawnictwo MALAMUT oraz powstałej na tej podstawie monografii „Metrology in Chemistry” (Springer, 2018 r.).

Jest laureatka wielu nagród, w tym nagrody im. Bunsena-Kirchoffa przyznanej przez Niemieckie Towarzystwo Chemiczne w zakresie spektroskopii atomowej (2004 r.); nagrody Uniwersytetu Warszawskiego im W. Świątosławskiego za wybitne osiągnięcia naukowe w zakresie zastosowań chemii analitycznej (2006 r.); medalu im. Wiktora Kemuli przyznanego przez Polskie Towarzystwo Chemiczne, za wybitne osiągnięcia z zakresu chemii analitycznej (2012 r.); tytuł IUPAC'2015 Distinguished Women in Chemistry, przyznanej przez organizację IUPAC (2015 r.); nagrody im. Jerzego Fijałkowskiego przyznanej przez Komitet Chemii Analitycznej PAN, za wybitne osiągnięcia w zakresie analitycznej spektrometrii atomowej i spektrometrii mas (2016 r.). Została wyróżniona odznaczeniami państwowymi, Złoty Krzyż Zasługi (2015 r.) oraz Krzyż Kawalerski Odrodzenia Polski (2019 r.).



Prof. dr hab. Beata Walczak (Instytut Chemii, Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych, Uniwersytet Śląski w Katowicach) ukończyła studia chemiczne w 1979 r. na byłym Wydziale Matematyki, Fizyki i Chemii (obecnie Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych) Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach. Od czasu ukończenia studiów jest zatrudniona w Instytucie Chemii Uniwersytetu Śląskiego. Studia po-doktorskie odbyła na Uniwersytecie Orleańskim (Francja) oraz na Uniwersytecie Technicznym w Grazu (Austria). Ponadto jako profesor wizytujący współpracowała z Vrije Universiteit Brussel w Belgii, z Uniwersytetem 'La Sapienza' w Rzymie (Włochy), z Uniwersytetem AgroParisTech w Paryżu (Francja), z Uniwersytetem Modeny i Reggio Emilia w Modenie (Włochy) i z Uniwersytetem Radboud w Nijmegen (Niderlandy). Od samego początku lat dziewięćdziesiątych ubiegłego wieku prof. Beata Walczak związała się naukowo z chemometrią, a jej główne zainteresowania

badawcze związane są ze wszelkimi aspektami eksploracji i modelowania danych, wzmacnianiem sygnałów instrumentalnych, ich nakładaniem, kompresją, liniowymi i nieliniowymi metodami projekcji, opracowywaniem nowych metod modelowania czy też wyborem zmiennych istotnych.

Jest autorką i współautorką ok. 180 publikacji naukowych i ok. 400 prezentacji konferencyjnych, wygłaszając na licznych, międzynarodowych konferencjach z zakresu chemii referaty na zaproszenie. Jest redaktorem i współautorką książki *Wavelets in Chemistry* (tom 22 serii wydawniczej 'Data Handling in Science and Technology', Elsevier, Amsterdam, 2000). Ponadto współredagowała czterotomowe wydanie *Comprehensive Chemometrics*, Elsevier, Amsterdam, 2009 i 2020 (drugie wydanie). Obecnie jest redaktorem czasopisma *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, a także serii książkowej 'Data Handling in Chemistry and Technology' (Elsevier). Ponadto jest członkiem komitetów redakcyjnych czasopism *Talanta*, *Analytical Letters*, *J. Chemometrics* i *Acta Chromatographica*.

Poznań, 6 – 8 marca 2024

IX KONFERENCJA CHEMOMETRIA I METROLOGIA W ANALITYCE

Warsztaty

Wszystkie warsztaty odbędą się równolegle w piątek 8.03.2024 r. od godz. 9:00 do ok. 13:00. Przewidziana jest przerwa w godz. 10:30-10:50. Prosimy uczestników warsztatów o zabranie własnych laptopów. Dostęp do sieci Wi-Fi zapewnią organizatorzy. Uczestnicy otrzymają certyfikat ukończenia warsztatów.

Warsztaty z wykorzystania metod chemometrycznych w praktyce (kurs podstawowy)

Prowadzący: dr Alicja Menżyk^{1,2}, prof. dr hab. Grzegorz Zadora^{1,2}

1) *Instytut Ekspertyz Sądowych im. prof. dra Jana Sehna, Kraków*

2) *Instytut Chemii, Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych, Uniwersytet Śląski, Katowice*

Celem warsztatów jest zapoznanie uczestników z:

podstawowymi elementami statystyki opisowej (m. in. miary tendencji centralnej, miary rozrzutu, analiza rozkładu danych), wizualizacją i wstępną analizą zbiorów danych z wykorzystaniem metod eksploracji danych, w tym analizy głównych składowych, podstawami testowania hipotez statystycznych, w tym testami t-Studenta. Warsztaty będą prowadzone z wykorzystaniem oprogramowania R, R-Studio, CAT (Chemometric Agile Tool).

Warsztaty z walidacji metody analitycznej

Prowadzący: prof. dr hab. Danuta Barańkiewicz, dr hab. Adam Sajnog

Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Walidacja metody w chemii analitycznej jest procesem oceny i potwierdzenia, czy dana procedura analityczna nadaje się do określonego celu, czyli oznaczenia różnych analitów w badanej próbce. Główne cele walidacji obejmują zagwarantowanie jakości pomiaru analitycznego, zapewnienie zgodności z ustalonymi specyfikacjami i normami oraz umożliwienie porównywalności wyników pomiarów między różnymi laboratoriami.

W trakcie naszych warsztatów omówimy zarówno aspekty teoretyczne związane z walidacją procedur analitycznych jak i przeprowadzimy praktyczne ćwiczenia. Uczestnicy będą mieli okazję walidować procedurę analityczną wyznaczając istotne parametry charakteryzujące daną procedurę, takie jak: precyzja, poprawność, liniowość krzywej kalibracyjnej, granica wykrywalności, granica oznaczalności. W trakcie warsztatów omówimy również podstawowe testy statystyczne, takie jak test- Q-Dixona, test F-Snedecora oraz test t-Studenta. Wszystkie obliczenia zostaną przeprowadzone na przykładzie danych pomiarowych dotyczących oznaczania analitów w próbkach rzeczywistych. Cały proces walidacji będzie wykonywany za pomocą programu Excel, który jest powszechnie wykorzystywany podczas walidacji procedur analitycznych.

Poznań, 6 – 8 marca 2024

IX KONFERENCJA CHEMOMETRIA I METROLOGIA W ANALITYCE

Warsztaty z zasad stosowania metrologii w pomiarach chemicznych

Prowadzący: dr hab. Wojciech Hyk, prof. UW

Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski

Wynik pomiaru obok wartości ilościowo charakteryzującej badany / mierzony obiekt lub zjawisko musi zawierać ocenę jakości uzyskania tego rezultatu, czyli jego miarodajność. Wymóg ten jest bezpośrednią konsekwencją natury pomiaru i jest jasno wyartykułowany w wielu aktualnie obowiązujących normach (z normą PN-EN 17025 na czele) regulujących pracę jednostek wykonujących różnego rodzaju pomiary. To, co przeszkadza w uzyskaniu absolutnej dokładności w pomiarach to różnego rodzaju błędy pomiarowe, na które są narażone czynności wykonywane w trakcie pomiaru. Ilościowo ich wpływ na wynik końcowy określa niepewność pomiaru. Niepewność pomiaru z jednej strony stanowi o jakości przeprowadzonego pomiaru, z drugiej zaś strony jest elementem niezbędnym do porównywania wyników pomiarów między sobą, klasyfikowania obiektów lub oceny ryzyka w pracy laboratorium. Właściwe wnioski z tego typu działań można uzyskać dysponując odpowiednio oszacowaną niepewnością pomiaru. Wybór strategii szacowania niepewności pomiaru zależy od bardzo wielu czynników, w tym przede wszystkim od stopnia złożoności pomiaru, dostępności informacji o potencjalnych błędach w procesie pomiarowym, chęci optymalizacji procesu pomiarowego itp.

Program warsztatów:

Rodzaje błędów pomiarowych oraz podstawowe rozkłady statystyczne Błąd a niepewność pomiaru Omówienie różnych strategii szacowania niepewności pomiaru: metoda typu A (na podstawie badania powtarzalności lub odtwarzalności pomiarów) metoda typu B (z wykorzystaniem danych zawartych w świadectwach wzorcowania wyposażenia pomiarowego oraz certyfikatach wzorców) modelowanie (pomiary pośrednie wraz z wykorzystaniem danych z walidacji metody pomiarowej) Uwzględnienie korelacji składowych niepewności Konstrukcja budżetu niepewności Wyznaczanie współczynnika rozszerzenia i niepewności rozszerzonej – metoda symulacji Monte Carlo Treści programowe będą zilustrowane przykładami rozwiązywanymi z wykorzystaniem usługi e-stat (www.e-stat.pl) oraz arkusza kalkulacyjnego Excel.

Poznań, 6 – 8 marca 2024

IX KONFERENCJA CHEMOMETRIA I METROLOGIA W ANALITYCE

PROGRAM

6.03.2024 (Środa), Sala Rady Wydziału (2.57)

11.00 – 11.15

OTWARCIE KONFERENCJI

- 11.15 – 11.45 **Bogusław Buszewski**
Kujawsko-Pomorskie Centrum Naukowo-Technologiczne, Toruń
Zastosowanie ilościowej relacji chromatograficzna retencja-struktura chemiczna (QSRR) w badaniu aktywności biologicznej analitów
- 11.45 – 12.15 **Monica Casale**
Department of Pharmacy, University of Genova, Genova, Italy
Chemometric methods to interpret spectroscopic data: basic principles and selected applications
- 12.15 – 12.45 **Ewa Bulska**
Wydział Chemii, Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych, Uniwersytet Warszawski, Warszawa
Chemometria vs. metrologia: razem czy oddzielnie

12.45 – 13.30

PRZERWA OBIADOWA

- 13.30 – 13.50 **Beata Godlewska-Żyłkiewicz**
Wydział Chemii, Uniwersytet w Białymstoku, Białystok
Badania pobierania nanocząstek metali przez organizmy roślinne - aspekty metrologiczne
- 13.50 – 14.10 **Anna Kęsik**
Polskie Centrum Akredytacji, Warszawa
Ustanowienie i wykazanie spójności pomiarowej w badaniach - wymóg normy PN-EN ISO/EC 17025:2018-02
- 14.10 – 14.25 **Andrzej Gawor**
Wydział Chemii, Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych, Uniwersytet Warszawski, Warszawa
Organizacja porównań międzylaboratoryjnych w zakresie oznaczania zawartości sumarycznej delta-9-THC i kwasu tetrahydrokannabinolowego (THCA) w suszu roślinnym – wymagania prawne i użyteczność dla laboratoriów
- 14.25 – 14.40 **Jakub Karasiński**
Wydział Chemii, Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych, Uniwersytet Warszawski, Warszawa
Procedury kalibracji w dokładnych pomiarach stosunków izotopowych pierwiastków nietradycyjnych
- 14.40 – 14.55 **Andrii Tupys**
Wydział Chemii, Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych, Uniwersytet Warszawski, Warszawa
Walidacja procedury oznaczania mikroplastików zawierających fluor techniką HR-CS-GF-MAS
- 14.55 – 15.10 **Magdalena Muszyńska**
¹Wydział Chemii, Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych, Uniwersytet Warszawski, Warszawa
²Firma Pro-Environment
Optymalizacja procesu wyznaczania parametrów fizykochemicznych nanocząstek srebra z wykorzystaniem techniki SP-ICP-MS
- 15.10 – 15.20 **Magdalena Muszyńska**
Firma Pro-Environment
Warsztaty z zakresu usuwania interferencji spektralnych z wykorzystaniem multikwadropolowego spektrometru mas
- 15.20 – 15.30 **Marcin Fig**
Firma LabMaster
Rejestrowanie pomiarów, analizowanie oraz interpretowanie wyników w systemie LabMaster.pl

15.30 – 16.30

SESJA POSTEROWA Z KAWĄ

- POSIEDZENIE ZESPOŁU CHEMOMETRII I METROLOGII KOMITETU CHEMII ANALITYCZNEJ PAN
Sala Rady Wydziału (2.57)
- 15.45 – 16.45 WARSZTATY Firma Pro-Environment
WARSZTATY Firma LabMaster

19.00

Spotkanie towarzyskie z kolacją konferencyjną w najstarszym domu akademickim w centrum Poznania HANKA, al. Niepodległości 26

Poznań, 6 – 8 marca 2024

IX KONFERENCJA CHEMOMETRIA I METROLOGIA W ANALITYCE

7.03.2024 (Czwartek), Sala Rady Wydziału (2.57)

9.00 – 9.30	Beata Walczak Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski, Katowice	Topologiczna analiza danych chemicznych: wprowadzenie
9.30 – 9.50	Dariusz Kayzer Katedra Metod Matematycznych i Statystycznych, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, Poznań	Analiza zmiennych kanonicznych w zastosowaniu do eksperymentów o klasyfikacji dwukierunkowej
9.50 – 10.10	Małgorzata Wesoly Katedra Biotechnologii Medycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska, Warszawa	Analiza profili lotnych związków organicznych jako metoda wykrywania chorób cebuli
10.10 – 10.30	Paweł Kaliszewski Polskie Laboratorium Antydopingowe, Warszawa	Interpretacja wyników antydopingowych w kierunku wykrywania rekombinowanej erytropoetyny w oparciu w zależności od genotypu sportowca
10.30 – 11.00	PRZERWA KAWOWA	
11.00 – 11.15	Monika Adamowska Wydział Chemii, Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych, Uniwersytet Warszawski, Warszawa	Określanie autorstwa klasycznych fotografii wykonanych techniką albuminową – badania eksperymentalne i modelowanie chemometryczne
11.15 – 11.30	Sara Gariglio Department of Pharmacy, Department of Chemistry and Industrial Chemistry, University of Genova, Genova, Italy	Dating of forensic bloodstains through spectroscopic techniques – a critical comparison towards a multiplatform approach
11.30 – 11.45	Przemysław Cuprych Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, Wrocław	Diagnostyka zapalenia stawów technikami spektroskopii oscylacyjnej z wykorzystaniem metod chemometrycznych
11.45 – 12.00	Sonia Pielorz Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, Wrocław	Analiza ilościowa surowców roślinnych przy użyciu spektroskopii oscylacyjnej i fluorescencji
12.00 – 12.15	Olha Dushna ¹ Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych, Uniwersytet Warszawski, Warszawa ² Wydział Chemii, Lwowski Uniwersytet Narodowy im. Iwana Franki, Lwów, Ukraina	Metrologiczne aspekty oznaczania N-tlenków alkaloidów za pomocą woltamperometrii i spektrometrii mas
12.15 – 12.30	Klaudia Tettejer Wydział Chemii, Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych, Uniwersytet Warszawski, Warszawa	Dokładne pomiary stosunków izotopowych Se po oczyszczaniu próbek poprzez współstrącanie z Fe(OH) ₃
12.30 – 12.45	Magda Zabielska-Konopka Szkoła Doktorska Nauk Ścisłych i Przyrodniczych, Uniwersytet w Białymstoku, Białystok	Metoda sekwencyjnego oznaczania Rh, Pd i Pt w zużytych katalizatorach samochodowych i e-odpadach techniką HR-CS FAAS
12.45 – 13.00	Karolina Brończyk Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Poznań	Badanie zanieczyszczeń nieorganicznych i organicznych migrujących z naczyń ekologicznych do żywności
13.00 – 13.10	Wiktor Lorenc Firma Metrohm	Najważniejsze aplikacje w analizie próbek środowiskowych i nie tylko – chromatografia jonowa i spektroskopia Ramana Metrohm.
13.10 – 13.20	Monika Stochaj-Yamani Firma Altium	Analiza wielopierwiastkowa – spektrometry ICP-MS i ICP-OES firmy Agilent Technologies
13.20 – 14.10	PRZERWA OBIADOWA	

Poznań, 6 – 8 marca 2024

IX KONFERENCJA CHEMOMETRIA I METROLOGIA W ANALITYCE

8.03.2024 (Piątek)

WARSZTATY

9.00 – 12.30 sala 3.51
Warsztaty z zasad stosowania metrologii w pomiarach chemicznych

prowadzący: **Wojciech Hyk**
Uniwersytet Warszawski

9.00 – 12.30 sala 3.49
*Warsztaty z wykorzystania metod chemometrycznych w praktyce
(kurs podstawowy)*

prowadzący: **Grzegorz Zadora, Alicja Menzyk**
Instytut Ekspertyz Sądowych im. dra Jana Sehna w Krakowie
Uniwersytet Śląski w Katowicach, Instytut Chemii

9.00 – 12.30 Sala Rady Wydziału 2.57
Warsztaty z walidacji metody analitycznej

prowadzący: **Danuta Barałkiewicz, Adam Sajnóg**
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

10.30 – 10.50 **PRZERWA KAWOWA**

Poznań, 6 – 8 marca 2024

IX KONFERENCJA CHEMOMETRIA I METROLOGIA W ANALITYCE

SESJA POSTEROWA

1. **Ciosek-Skibińska P., Głowacz K., Wezynfeld N., Drozd M.:** Fluorescencja multispektralna kropek kwantowych dla rozpoznawania krótkich peptydów o dużym podobieństwie strukturalnym
2. **Dzień P., Rusiniak P., Wątor K., Kmiecik E.:** Wykorzystanie CRM do walidacji oznaczeń składników śladowych w herbatach i ziołach techniką ICP-OES
3. **Gajek M. Pawlaczyk A., Szynkowska-Jóźwik M. I.:** Ocena zawartości wybranych pierwiastków w winach względem rodzaju i pochodzenia geograficznego
4. **Gajek M. Pawlaczyk A., Maćkiewicz E., Albińska J., Wysocki P., Szynkowska-Jóźwik M. I.:** Ocena parametru autentyczności produktów na przykładzie whisky w oparciu o charakterystykę pierwiastkową wspartą wielowymiarową analizą danych
5. **Gątarek P., Kałużna-Czaplińska J.:** Zastosowanie analizy chemometrycznej w ocenie poziomów stężeń wybranych kwasów karboksylowych łączonych z mikrobiotą jelitową w chorobie Parkinsona
6. **Grucza K., Wicka M., Drapała A., Konarski P., Wojtkowiak K., Kaliszewski P., Kwiatkowska D.:** Zapewnienie optymalnych warunków analitycznych wykrywania meldonium w moczu sportowców dla celów analizy antydopingowej
7. **Jakubowska A., Kozik T.:** Badanie trwałości trimerów anionowego surfaktantu w obecności soli metali dwuwartościowych
8. **Kryszczak D., Pawlaczyk A., Szczesio M., Maćkiewicz E., Albińska J., Gajek M., Wysocki P., Szynkowska-Jóźwik M. I.:** Zastosowanie analiz chemometrycznych i geograficznych systemów informatycznych w ocenie zróżnicowania składu pierwiastkowego próbek gleby miejskiej z centralnej Polski (region łódzki)
9. **Maćkiewicz E., Wysocki P., Gajek M., Szynkowska-Jóźwik M. I.:** Analiza pierwiastkowa wybranych alg morskich
10. **Makuła H., Karabela K.:** Korelacja metod XRD oraz XRF dla precyzyjnego określenia zawartości barytu w próbkach osadu po testach flotacji
11. **Morawska K., Wardak C., Bystróż A.:** Wpływ materiału warstwy pośredniej na dokładność i precyzję wyników oznaczania potasu w próbkach rzeczywistych za pomocą potasowych elektrod jonoselektywnych ze stałym kontaktem.
12. **Pawlaczyk A., Kolasa M., Szynkowska-Jóźwik M. I.:** Zastosowanie metod wielowymiarowych w ocenie różnic w składzie pierwiastkowym wkładów tytoniowych przed i po ich użyciu w zależności od producenta
13. **Pawlaczyk A. Albińska J., Szynkowska-Jóźwik M. I.:** Statystyka i chemometria w analizie wybranych produktów spożywczych
14. **Piechowski R., Mieszkowska M., Bukrejewski P., Kowalewska Z.:** Walidacja metody oznaczania siarki w benzynie i oleju napędowym z zastosowaniem mikrokulometrii oksydacyjnej
15. **Pokajewicz K., Ben Hammouda I., Balwierz R., Kurek A., Wieczorek P. P.:** Analiza HS-SPME-GC-MS profilu lotnych związków organicznych propolisu
16. **Pokajewicz K., Lamaka D., Wieczorek P. P.:** Badanie zafałszowań w komercyjnych olejkach lawendowych
17. **Rosiak A., Kałużna-Czaplińska J.:** Zastosowanie metod chemometrycznych w badaniach pozostałości organicznych z ceramiki prądziejowej

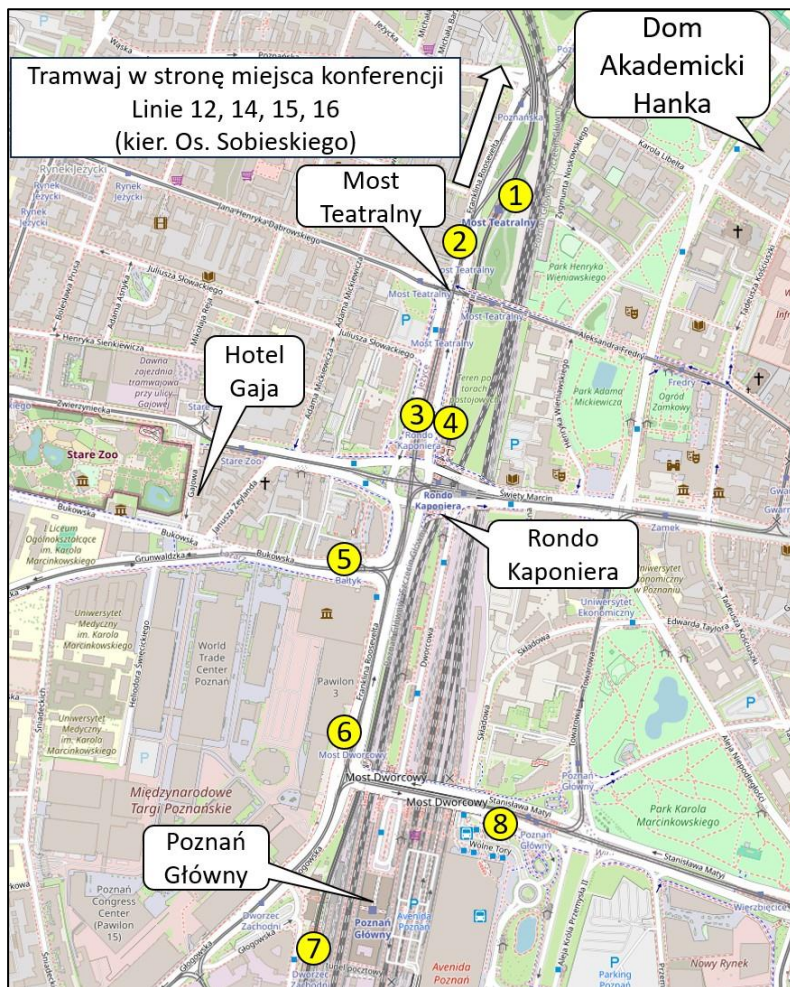
Poznań, 6 – 8 marca 2024

IX KONFERENCJA CHEMOMETRIA I METROLOGIA W ANALITYCE

18. **Sajkowska S., Leśniewska B., Moskwa J., Socha K.:** Badanie bioprzyswajalności wybranych metali istotnych fizjologicznie z ziół po symulacji procesu trawienia metodą in vitro
19. **Sajnóg A., Koko E., Kayzer D., Barałkiewicz D.:** Walidacja procedury oznaczania 13 pierwiastków w ziołach
20. **Skrypnik K., Skrypnik D., Woszczyk D., Selvan D., Azevedo R., de Almeida A. A., Suliburska J.:** Wpływ rehabilitacji kardiologicznej na zawartość manganu i molibdenu w moczu u pacjentów po przebytych ostrym zespole wieńcowym- The CARDIO-REH randomised study
21. **Skrypnik K., Olejnik-Schmidt A., Harahap I. A., Schmidt M., Suliburska J.:** Wpływ suplementacji *Lactobacillus plantarum* na zawartość miedzi w wątrobie u szczurów na diecie wysokotłuszczowej deficytowej w żelazo
22. **Sroga P., Wietecha-Postuszny R.:** Wykorzystanie mikroskopii w podczerwieni w analizie materiału biologicznego
23. **Śliwiński M., Baniewska M.:** Znaczenie porównań międzylaboratoryjnych w opracowaniu oficjalnej metody oznaczania zawartości laktozy w produktach bezlaktozowych i z obniżoną zawartością laktozy
24. **Wawrzonek K., Wątor K., Kosińska K., Kmiecik E.:** Zastosowanie materiałów odniesienia w badaniach jakości wody
25. **Wieczorek K., Rychlińska M., Kubicki J., Turek A.:** Analiza chemometryczna w ocenie zanieczyszczenia gleb
26. **Wiśniewska J., Danielewski R., Królikiewicz M., Ludwiczak W.:** Rola Okręgowego Urzędu Miar w Poznaniu w zapewnieniu spójności pomiarowej w laboratoriach chemicznych
27. **Wlazłowska E., Grabarczyk M.:** Walidacja metody woltamperometrycznej do oznaczania galu(III) w kierunku dokładnej i niezawodnej analizy próbek rzeczywistych
28. **Włodarska K., Pawlak-Lemańska K., Sikorska E.:** Klasyfikacja jabłek według odmiany i świeżości na podstawie widm w zakresie bliskiej podczerwieni
29. **Wojtkowiak K., Drapała A., Grucza K., Wicka M., Konarski P., Bedecka M., Stańczyk D., Kwiatkowska D.:** Badanie izomerów substancji dopingujących – możliwość ich rozdzielenia w moczu ludzkim metodą LC-MS/MS
30. **Wójcicki K., Jurga J.:** Zastosowanie spektroskopii w podczerwieni oraz metod chemometrycznych w analizie laminatów do żywności
31. **Wysocki P., Nowak J., Pawlaczyk A., Maćkiewicz E., Albińska J., Gajek M., Sokołowski K., Sokołowski J., Kowalewska Z., Szynkowska-Jóźwik M. I.:** Ocena ilości wybranych pierwiastków uwolnionych do roztworu 0,9% NaCl z materiałów stomatologicznych wsparta wielowymiarową analizą danych
32. **Zielińska K., Zimon A., Pawlaczyk A., Zadora G., Szynkowska-Jóźwik M. I.:** Zastosowanie narzędzi statystycznych w analizie mikrookruszków szkła pochodzących z ekranów urządzeń mobilnych

Poznań, 6 – 8 marca 2024

IX KONFERENCJA CHEMOMETRIA I METROLOGIA W ANALITYCE



Konferencja odbędzie się w budynku
Wydziału Chemii

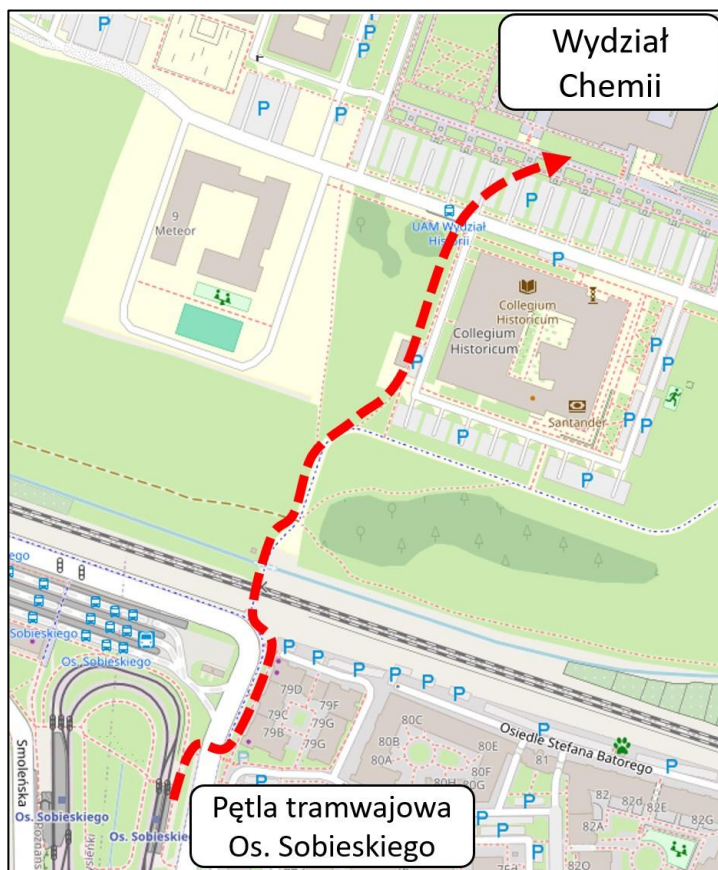
Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza
w Poznaniu

ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8,
61-614 Poznań

Odbiór materiałów konferencyjnych
w biurze Konferencji
(Wydział Chemii UAM, poziom 2)
6.03.2024 od godz. 10.00

● Wybrane przystanki tramwajowe:

- 1 – Most Teatralny (PST), linie 12, 14
- 2 – Most Teatralny, linie 15, 16
- 3 – Rondo Kaponiera (poziom ulicy), linia 15
- 4 – Rondo Kaponiera (pod ulicą), linie 12, 14
- 5 – Bałtyk, linia 15
- 6 – Most Dworcowy, linia 12
- 7 – Dworzec Zachodni, linie 12 i 14
- 8 – Poznań Główny, linia 12



Trasa z przystanku tramwajowego
Os. Sobieskiego (linie 12, 14, 15, 16)
Na Wydział Chemii UAM

<https://www.poznan.pl/mim/public/plan/plan.html>

Poznań, 6 – 8 marca 2024

IX KONFERENCJA CHEMOMETRIA I METROLOGIA W ANALITYCE

Wieczorne spotkanie z kolacją odbędzie się 6.03.2024 o godz. 19.00

w Domu Akademickim „Hanka”

al. Niepodległości 26, 61-714 Poznań



Poznań, 6 – 8 marca 2024

STRESZCZENIA WYKŁADÓW

Zastosowanie ilościowej relacji chromatograficzna retencja-struktura chemiczna (QSRR) w badaniu aktywności biologicznej analitów

Bogusław Buszewski

*Kujawsko-Pomorskie Centrum Naukowo-Technologiczne
im. prof. J. Czochralskiego, sp. z.o.o., ul. Krasińskiego 4, Pl-87 100 Toruń*

Związki bioaktywne reprezentują zróżnicowaną grupę potencjalnych kandydatów na leki. Wynika to z różnorodności strukturalnej, niższej cytotoksyczności w porównaniu z syntetycznymi analogami. Często też te indywidualia wykazują zdolność do przewyższania lekooporności na różnego rodzaju czynniki. Pomimo rosnącego zainteresowania badaczy związkami bioaktywnymi i dużej liczby publikacji w tym obszarze, dane dotyczące bioaktywności powinny być stale aktualizowane. Tym bardziej, że właśnie dokładne informacje o bioaktywności i relacji w stosunku do ich budowy odgrywają istotną rolę przy projektowaniu specyfików terapeutycznych. Dlatego ważne jest opracowanie metod i procedur analitycznych, które pozwolą odpowiedzieć na pytanie: „co to jest ta bioaktywność?” [1,2].

Teoretyczne podejście do określania bioaktywności obejmuje zależności struktura-aktywność (SAR), ilościowe zależności struktura-aktywność (QSAR), ilościowe zależności struktura-retencja (QSRR). Wymienione metody opierają się na założeniu, że związki o podobnej budowie wykazują podobną aktywność i pozwalają na zbadanie, czy istnieje relacja między budową badanego związku a jego potencjalną aktywnością. Metoda QSAR pozwala ocenić te zależności ilościowo w porównaniu do innych zależności, natomiast QSRR wiążąca retencją chromatograficzną, najlepiej służy do opisu i interpretacji mechanizmów zachodzących podczas procesu separacyjnego. Może też z powodzeniem posłużyć do przewidywania czasów retencji. Stosując różne fizyko-chemiczne deskryptory charakteryzujące badane indywidualia, takie jak lipofilowość, czy kwasowość lub/i zasadowość można określić zachowania retencyjne podczas elucji chromatograficznej w hydro-organicznym modusie RP HPLC lub/i HILIC (QSRR). Ponadto możliwe jest też badanie zależności pomiędzy analitami i matrycami w odniesieniu do właściwości leków, takich jak wiązanie białek krwi i przepuszczalność błon komórkowych, można określić poprzez badanie oddziaływań. W takich badaniach unieruchomiona sztuczna membrana (IAM) lub kolumna cholesterolowa czy fosfolipidowa naśladują błony komórkowe (bariera biologiczna), stosowane jako fazy stacjonarne.

Zagadnienia te będą przedmiotem rozważań i odnosić się będą do opisu wspomnianych faz czy wypełnień nowej generacji zawierających różne grupy funkcyjne (aminokwasy, peptydy i białka). Materiały te zastosowano do poszukiwania korelacji pomiędzy selektywnością chromatograficzną, specyficznością i podobieństwem (relacja „3S”). Wykorzystując metodologię QSRR, interpretowano chromatograficzną retencję badanych analitów zgodnie z założeniem „3S” Badania miały także na celu przewidywanie zachowania analitów, w celu rozszerzenia zbioru danych przy wyznaczaniu aktywności biologicznej, określając przepuszczalność błony, wiązania z białkami surowicy, rozkładu objętości leku z zastosowaniem nowej generacji kolumn [3,4].

[1] R. Kaliszan, QSRR: Quantitative Structure-(Chromatographic) Retention Relationships, *Chem. Rev.* 107 (2007) 3212–3246. doi:10.1021/cr068412z.

[2] G.N. Sagandykova, P.P. Pomastowski, R. Kaliszan, B. Buszewski, Modern analytical methods for consideration of natural biological activity, *TrAC - Trends in Anal. Chem.* (2018). doi:10.1016/j.trac.2018.10.012.

[3] P. Žuvela, M. Skoczylas, J. Jay Liu, T. Bączek, R. Kaliszan, M.W. Wong, B. Buszewski, Column Characterization and Selection Systems in Reversed-Phase High-Performance Liquid Chromatography, *Chem. Rev.* (2019). doi:10.1021/acs.chemrev.8b00246.

[4] B. Buszewski and G.N. Sagandykova, Perspectives and recent advances in QSRR for high performance liquid chromatography. How far we are?, *TrAC - Trends in Anal. Chem.* (2021) TRAC-D-20-00330R1

Chemometric methods to interpret spectroscopic data: basic principles and selected applications

Monica Casale

*Department of Pharmacy, University of Genova,
Viale Cembrano 4, 16148, Genova, Italy*

The spectroscopic techniques have, in recent decades, become one of the most used and promising detection methods in different fields due to their advantages which include rapidity, versatility, cheapness, possibility to be assembled in the production line, ability to record spectra without sample preparation and so on.

At the same time, in the last years, chemometrics has become the leading and preferred methodology for experimental data analysis, especially in analytical chemistry and increasingly high-performance data processing methods have been developed to extract useful information from complex spectral data.

This presentation aims to show with practical examples which possible chemometric approaches can be used to process spectroscopic data in order to solve real problems in different field, such as food, pharmaceutical, clinical or environmental.

In order to reach this goal, some applications of spectroscopic techniques combined with chemometric strategies will be presented focusing on their advantages, limitations, and future perspectives.

Initially we will focus on exploratory methods: PCA applied on NIR spectra or on hyperspectral images after unfolding or even n-way methods such as PARAFAC for the visualization of fluorescence emission excitation matrices (EEMs).

Next, passing through PCA-based process monitoring applications, we will move to the construction of class models and multivariate regression models for the prediction of qualitative and quantitative parameters.

In conclusion an overview on multi-block strategies for combining information coming from different spectral ranges (e.g MIR-NIR- UV-VIS) will be shown.

Chemometria vs. metrologia: razem czy oddzielnie

Ewa Bulska

*Wydział Chemii, Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych, Uniwersytet Warszawski,
Żwirki i Wigury 101, 02-093 Warszawa, Polska*

Od wielu lat spotykamy się w gronie specjalistów zajmujących się piękną dziedziną – chemometrią oraz specjalistów zajmujących się pomiarami zgodnie z zasadami metrologicznymi. Nie raz w kularach dyskutowaliśmy o tym, czy są to dziedziny spójne, uzupełniające się, czy też w kontekście naukowym, całkiem oddzielne.

Z pewnością zakres działań merytorycznych chemometrii i metrologii jest odrębny. Tak jak metrologia odnosi się do zasad prowadzenia pomiarów, to w chemometrii wykorzystuje się metody statystyczne i algorytmy matematyczne do analizy uzyskanych danych pomiarowych. Już z tego opisu wynika logiczne połączenie tych dwóch dziedzin. Uproszczając, w wyniku pomiarów uzyskujemy dane liczbowe, dane chemiczne, które następnie mogą być analizowane za pomocą algorytmów chemometrycznych. Bez wiarygodnych danych pomiarowych trudno jest oczekiwać właściwego wnioskowania na podstawie analizy chemometrycznej.

Celem wystąpienia jest dyskusja na temat współdziałania specjalistów zajmujących się chemometrią oraz tych zajmujących się metrologią, ze szczególnym uwzględnieniem metrologii chemicznej.

[1] Chemometria praktyczna, Jan Mazerski, wyd. Malamut (2009)

[2] Chemometria w analityce, redakcja D. Zuba i A. Parczewski, wyd. Instytut Ekspertyz Sądowych (2008)

[3] Metrologia chemiczna, Ewa Bulska, wyd. Malamut (2012)

[4] Ocena i kontrola jakości wyników pomiarów analitycznych, red. P. Konieczka i J. Namieśnik, PWN/WNT (2023)

IX KONFERENCJA CHEMOMETRIA I METROLOGIA W ANALITYCE

Badania pobierania nanocząstek metali przez organizmy roślinne - aspekty metrologiczne

Beata Godlewska-Żyłkiewicz

Wydział Chemii, Uniwersytet w Białymstoku, ul. K. Ciołkowskiego 1K, 15-245 Białystok

Nanomateriały obecne są w produktach użytkowych najnowszej generacji, ogrywają również coraz istotniejszą rolę w ochronie zdrowia, rolnictwie, przemyśle spożywczym oraz transporcie. Najpowszechniej stosowane są nanocząstki metali i tlenków metali (NPs), takie jak ZnONPs, TiO₂NPs, AgNPs, CeO₂NPs oraz SiO₂NPs. Efektem ich szerokiego zastosowania jest uwalnianie nanocząstek do środowiska zachodzące podczas ich wytwarzania, produkcji obiektów użytkowych oraz zużywania. W środowisku przyrodniczym nanocząstki mogą ulegać kumulacji w wodach i glebach, a w konsekwencji mogą być pobierane przez rośliny, skąd drogą pokarmową mogą się przedostawać do organizmów żywych. Nanocząstki mogą być przyswajane przez rośliny w wyniku bezpośredniego kontaktu z zanieczyszczoną wodą (rośliny wodne), dolistnie z nawozami lub środkami ochrony roślin (rośliny uprawne), a także przez korzenie w wyniku kontaktu z zanieczyszczoną glebą. Reaktywność, dystrybucja w tkankach, wnikanie do komórek oraz ich toksyczność zależą od rodzaju powierzchni, kształtu i rozmiaru NPs, rodzaju funkcjonalizacji oraz stężenia masowego i liczbowego, a także czasu i drogi kontaktu z organizmem.

Podczas wykładu omówione zostaną metodologiczne i metrologiczne aspekty oznaczania nanocząstek metali (AuNPs, AgNPs, TiO₂NPs) w roślinach wodnych i lądowych przy zastosowaniu technik bezpośrednich i łączonych z detekcją ICP MS, takich jak sp-ICP MS oraz HPLC-ICP MS [1-5]. Szczególna uwaga poświęcona zostanie problemom analitycznym pojawiającym się w etapach przygotowania próbek do badań oraz w etapie oznaczania nanocząstek, wynikających z właściwości fizykochemicznych analitu, a także obecności składników matrycy próbki oraz stosowanych reagentów. Poruszone zostaną również zagadnienia dotyczące dostępności dobrze scharakteryzowanych wzorców oraz materiałów odniesienia do analizy NPs oraz ich stosowania w laboratoriach pomiarowych.

- [1] J. Malejko, N. Świerżewska, A. Bajguz, B. Godlewska-Żyłkiewicz, *Spectrochim Acta Part B*, 142 (2018) 1.
- [2] J. Malejko, N. Szymańska, A. Bajguz, B. Godlewska-Żyłkiewicz, *J. Anal. At. Spectrom.*, **34** (2019) 1485.
- [3] J. Malejko, B. Godlewska-Żyłkiewicz, T. Vanek, P. Landa, J. Nath, I. Dror, B. Berkowitz, *J. Hazard. Materials* 2021, 418, 126219.
- [4] J. Gruszka, J. Malejko, A. Bajguz, B. Godlewska-Żyłkiewicz, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2022, 37, 1208.
- [5] J. Malejko, W. Liszewska, B. Godlewska-Żyłkiewicz, *J. Anal. At. Spectrom.* 2023, 38, 2598-2606.
- [6] E. Skiba, M. Pietrzak, S. Michlewska, J. Gruszka, J. Malejko, B. Godlewska-Żyłkiewicz, *W.M. Wolf, Environ. Pollut.*, 2024, 340, 122735.

IX KONFERENCJA CHEMOMETRIA I METROLOGIA W ANALITYCE

Ustanowienie i wykazanie spójności pomiarowej w badaniach – wymaganie normy PN-EN ISO/IEC 17025:2018-02 dotyczącej kompetencji laboratoriów badawczych

Anna Kęsik

Polskie Centrum Akredytacji, ul. Szczotkarska 42, 08-382 Warszawa

Zagadnienie spójności pomiarowej stanowi kluczowy aspekt zapewnienia ważności wyników, dając ich powiązanie, z właściwym z punktu widzenia metrologicznego, odniesieniem. Przedstawione podejście uwzględnia wymagania normy akredytacyjnej dla laboratoriów badawczych PN-EN ISO/IEC 17025:2018-02 pkt 6.4.6 (Wyposażenie), pkt 6.5 (Spójność pomiarowa), Załącznik A oraz wymagania polityki ILAC-P10:07/2020 i dokumentu PCA DA-06 wyd. 8.

Ustanawiając spójność pomiarową laboratorium powinno przeprowadzić analizę realizowanych procesów pomiarowych opisując wielkości, które mają być mierzone (mesurandy), a następnie określić właściwe odniesienia dla wyników pomiaru tych wielkości i udokumentowany nieprzerwany łańcuch wzorcowań powiązany z tymi odniesieniami. Przy analizie powyższego należy brać również pod uwagę metody stosowane przy realizacji poszczególnych etapów łańcucha spójności pomiarowej, w tym dotyczące realizacji pomiarów i oceny niepewności pomiaru oraz przedstawiania wyników pomiarów wraz z niepewnościami, a także kompetencje laboratoriów realizujących poszczególne etapy łańcucha.

Postanowienia normy PN-EN ISO/IEC 17025:2018-02 dotyczące wyposażenia przesądzają o tym, kiedy wyposażenie powinno być wzorcowane - gdy dokładność pomiaru lub niepewność pomiaru wpływa na ważność raportowanych wyników i/lub, gdy wzorcowanie wyposażenia jest wymagane do ustanowienia spójności pomiarowej raportowanych wyników. Świadcstwa potwierdzające wykonanie takich wzorcowań są dowodem wykazującym spójność pomiarową w realizowanych pomiarach w laboratoriach.

W niektórych metodach proces pomiarowy jest opisany równaniem lub równaniami, które odnoszą to, co jest rzeczywiście mierzone do tego, co ma być podane jako wynik, czyli ilości substancji. Należy zapisać i zrozumieć równanie, które prowadzi (służy do obliczenia) do wyniku procesu analitycznego, a spójność pomiarowa każdego parametru w równaniu powinna być przeanalizowana (należy wziąć pod uwagę sprzęt i odczynniki - w szerokim rozumieniu tego słowa).

W specyficznej dziedzinie badań, jakimi są badania chemiczne w ustanowieniu i wykazaniu spójności pomiarowej podstawową rolę odgrywają Certyfikowane Materiały Odniesienia (CRM) i ich certyfikowane wartości. Certyfikaty stosowanych przez laboratoria CRM wyprodukowanych przez NMI i zarejestrowanych w bazie BIPM KCDB, oraz wyprodukowanych przez akredytowanych w odniesieniu do wymagań normy ISO 17034 producentów materiałów odniesienia w ramach posiadanego zakresu akredytacji, są dowodem wykazującym spójność pomiarową w badaniach chemicznych.

IX KONFERENCJA CHEMOMETRIA I METROLOGIA W ANALITYCE

Organizacja porównań międzylaboratoryjnych w zakresie oznaczania zawartości sumarycznej delta-9-THC i kwasu tetrahydrokannabinolowego (THCA) w suszu roślinnym – wymagania prawne i użyteczność dla laboratoriów

Andrzej Gawor, Ewa Bulska

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

Badania biegłości, zgodnie z definicją podaną w PN-EN ISO/IEC 17043, są postrzegane jako jedno z najskuteczniejszych narzędzi, pomagających laboratoriom wykazać ich kompetencje w zakresie prowadzonych badań. Badania biegłości/porównania międzylaboratoryjne umożliwiają monitorowanie wyników badań, przez co możliwa jest analiza długoterminowych trendów, a w razie potrzeby podejmowanie niezbędnych działań korygujących lub zapobiegawczych.

W ramach wystąpienia omówione zostaną doświadczenia związane z organizacją porównań międzylaboratoryjnych w zakresie oznaczania zawartości sumarycznej delta-9-THC i kwasu tetrahydrokannabinolowego (THCA) w suszu roślinnym, przeprowadzone przez Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych Uniwersytetu Warszawskiego w ramach działalności Sekcji Chemicznej Klubu Laboratoriów Badawczych Pollab. W badaniach wzięło udział 6 laboratoriów, ocenę rezultatów badania przeprowadzono zgodnie z wymaganiami dokumentu „EA-4/21: Wytyczne dotyczące oceny stosowności małych porównań międzylaboratoryjnych w procesie akredytacji laboratoriów”. Zwrócono szczególną uwagę na to, że podczas opracowywania metod badania zawartości delta-9-THC i THCA w konopiach, laboratoria powinny uwzględniać procesy zachodzące z analitem podczas przygotowania próbki, monitorować stabilność wzorców i certyfikowanych materiałów odniesienia, oraz analizować próbki natychmiast po przygotowaniu. Wyrażając wynik badania jako suma zawartości kannabinoidów, zwłaszcza w przypadku stosowania techniki GC-FID, należy uwzględnić dekarboksylację THCA do delta-9-THC. Krytycznym elementem raportów okazał się budżet niepewności, szczególnie w kontekście obowiązujących przepisów prawa, takich jak Ustawa z dnia 29 lipca 2005 r. o przeciwdziałaniu narkomanii.

Wnioski z przeprowadzonych badań stanowią istotny wkład w rozwój praktyki laboratoryjnej. Wspólne działania z klubem Pollab oraz zastosowanie wytycznych dokumentu "EA-4/21" umożliwiły skuteczną ocenę kompetencji uczestniczących laboratoriów i udoskonalenie procedur pomiarowych, co przyczynia się do podniesienia jakości badań w obszarze oznaczania zawartości kannabinoidów.

Streszczenia wykładów 6 marca 2024

Procedury kalibracji w dokładnych pomiarach stosunków izotopowych pierwiastków nietradycyjnych

Jakub Karasiński¹, Ludwik Halicz^{1,2}, Klaudia Tettejer¹,
Andrii Tupys¹, Ewa Bulska¹

¹Wydział Chemii, Centrum Nauk Biologiczno Chemicznych Uniwersytetu Warszawskiego
Żwirki i Wigury 101, 02-093 Warszawa

² Służba Geologiczna Izraela, 9692100 Jerozolima, Izrael

e-mail: jkarasinski@cnbc.uw.edu.pl

Znajomość składu izotopowego jest istotna dla zrozumienia wielu procesów fizycznych i chemicznych zachodzących w przyrodzie. Subtelne zmiany izotopowe, które zachodzą w przyrodzie, są wynikiem naturalnego frakcjonowania izotopowego, które polega na podziale różnych izotopów danego pierwiastka pomiędzy dwie fazy. Konsekwencją jest zróżnicowanie składu izotopowego w tych fazach. W celu obserwacji tego zjawiska konieczne jest uchwycenie zmian stosunku izotopowego danej pary izotopów na poziomie jednej dziesięciotysięcznej, co jest nieosiągalne w przypadku rutynowych pomiarów technikami spektrometrii mas.

Głównym problemem pomiaru składu izotopowego metodą wielokolektorowej spektrometrii mas (MC-ICP-MS) jest konieczność korekcji efektu dyskryminacji mas i efektów matrycowych. Oba te problemy można rozwiązać stosując odpowiednią strategię kalibracyjną. Ważnym aspektem jest także konieczność zapewnienia wysokiej dokładności otrzymanych wyników, co wymusza stosowanie specyficznych procedur pomiarowych.

W wystąpieniu omówione zostaną trzy najczęściej stosowane procedury kalibracyjne, tj. Kalibrowanie Naprzemienne, Model Zoptymalizowanej Regresji i Metoda Wzorca Wewnętrzny. Przedstawione i omówione zostaną cechy analityczne tych procedur, ich zalety i ograniczenia, oraz potencjalne zastosowania, również w przypadku pomiarów stężenia. Poruszony zostanie również istotny problem zapewnienia spójności pomiarowej w badaniach izotopowych.

Badania zrealizowane w ramach projektu Narodowego Centrum Nauki OPUS21, numer umowy UMO-2021/41/B/ST4/04231

[1] Karasiński J., Bulska E., Halicz L., Tupys A., Wagner B., "Precise determination of lead isotopic ratios by MC-ICP-MS without matrix separation exemplified by unique samples of diverse origin and history", *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2023, 38, 2468.

[2] Karasiński J., Tupys A., Halicz L., Bulska E., A Novel Approach for Determination of Ge Isotope Ratio by Multicollector ICP-MS, *Analytical Chemistry*, (2021), 93, 13548–13554.

[3] Karasiński J., Tupys A., Yang L., Mester Z., Halicz L., Bulska E., Novel Approach for the Accurate Determination of Se Isotope Ratio by Multicollector ICP-MS, *Analytical Chemistry* (2020) 92, 16097-16104.

Walidacja procedury oznaczania mikroplastików zawierających fluor techniką HR-CS-GF-MAS

Andrii Tupys, Sandra Mościcka, Ewa Bulska

*Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych,
ul. Żwirki i Wigury 101, 02-093 Warszawa, Polska*

W ostatnich dziesięcioleciach zanieczyszczenie środowiska tworzywami sztucznymi stało się jednym z większych powodów niepokoju. Mimo że wskaźnik recyklingu tworzyw sztucznych wynosi prawie 20%, wiele materiałów opakowaniowych nadal nie nadaje się do recyklingu i ostatecznie trafia do środowiska w postaci mikroplastiku (MP). Mikroplastiki są obecne w całym środowisku morskim, stanowiąc około 90% światowych plastikowych odpadów morskich i mogą bezpośrednio szkodzić morskiej florze i faunie.

Jednym z istotnych rodzajów MP są fluoropolimery, które są szeroko stosowane w różnych produktach konsumenckich i przyciągają coraz większą uwagę ze względu na potencjalny wpływ na zanieczyszczenie środowiska substancjami z grupy perfluoroalkilowych, PFAS. Mimo prowadzenia badań dotyczących wpływu fluoropolimerów na środowisko i zdrowie, istnieje potrzeba opracowania wysokowydajnych metod analitycznych do badania stężenia mikrocząstek zawierających fluor.

Głównym celem badania było opracowanie oraz walidacja nowej metodologii pośredniego oznaczania zawartości mikrocząstek fluoroplastiku w wodach naturalnych poprzez oznaczanie fluoru za pomocą techniki wysokorozdzielczej spektrometrii absorpcji molekularnej w piecu grafitowym ze źródłem promieniowania ciągłego (HR-CS-GF-MAS) [1]. Za pomocą techniki HR-CS-GF-MAS możliwe jest analizowanie zawiesiny, w tym próbek wody zawierających mikroplastiki.

W pierwszej kolejności została przygotowana i przeanalizowana stabilna zawiesina modelowa po odpowiednim rozcieńczeniu stałego tworzywa sztucznego (PTFE) w wodzie. W celu zapobiegania opadaniu zawiesiny zastosowano dodatek środka stabilizującego Tritonu X-100. Próbkę została zhomogenizowana poprzez odpowiednie ogrzewanie w myjce ultradźwiękowej oraz wymieszanie. Opracowano optymalne warunki pomiarowe dla oznaczania fluoru, co umożliwiło pośrednie oznaczenie zawartości fluorowanych mikroplastików. Przeprowadzono walidację procedury pod kątem zastosowania do różnego rodzaju próbek, tak aby możliwe było badanie obiegu fluorowanego mikroplastiku w środowisku.

Badania współfinansowane z projektu „MPWN: Multifunkcyjny Materiał Odniesienia Polskich Wód Naturalnych z Mikroplastikiem” (program „Polska Metrologia II” Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego; Nr rejestracyjny: PM-II/SP/0061/2024/02).

[1] Gawor A, Tupys A, Ruszczyńska A, Bulska E. An Improved Methodology for Determination of Fluorine in Biological Samples Using High-Resolution Molecular Absorption Spectrometry via Gallium Fluorine Formation in a Graphite Furnace. *Applied Sciences*. 2021; 11(12):5493. <https://doi.org/10.3390/app11125493>

Optymalizacja procesu wyznaczania parametrów fizykochemicznych nanocząstek srebra z wykorzystaniem techniki SP-ICP-MS

Magdalena Muszyńska^{1,2}, Wojciech Hyk¹

¹*Wydział Chemii, Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych, Uniwersytet Warszawski, ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa*

²*Pro-Environment Polska sp. z o.o., ul. Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warszawa*

Single Particle ICP-MS (SP-ICP-MS) to nowoczesna i obiecująca technika służąca do szybkiego i łatwego przeprowadzenia analizy fizykochemicznej nanocząstek [1].

Obecnie stosowane spektrometry mas dają szereg możliwości optymalizacji parametrów pomiaru. Jednym z nich jest zastosowanie gazu reakcyjnego w komorze, co eliminuje interferencje spektralne zaburzające pomiar niektórych pierwiastków bez obniżenia czułości pomiaru analitu na drodze kontrolowanej reakcji chemicznej [2]. Tryb reakcyjny ma szczególnie znaczenie przy pomiarach nanocząstek metali obarczonych trudnymi do usunięcia interferencjami [3-5]. Jednak użycie trybu reakcyjnego odnotowano także dla pomiarów nanocząstek metali pierwiastków teoretycznie wolnych od interferencji, np. złoto [6].

W pracy wykorzystano tryb reakcyjny z metanem do pomiaru nanocząstek srebra (AgNPs), który zestawiono z wynikami uzyskanymi w trybie standardowym, bez gazu. Pomiarzy wykonano z użyciem spektrometru NexION 2200 (PerkinElmer). Badaniom poddano szereg preparatów AgNPs różniących się rozmiarem i kształtem nanocząstek oraz zawartością metalu w formie jonowej. Dla każdej próbki AgNPs wyznaczono szereg parametrów fizykochemicznych z wykorzystaniem algorytmów zaimplementowanych w oprogramowaniu SP-ICP-MS spektrometru NexION 2200. Ocenę statystycznej zgodności (rozbieżności) wyników wygenerowanych w 2 testowanych trybach przeprowadzono dla wybranych parametrów fizykochemicznych AgNPs, tj. średnich rozmiarów nanocząstek, zawartości nanocząstek oraz stężenia metalu w formie jonowej. W obliczeniach wykorzystano metodę regresji liniowej z uwzględnieniem niepewności dwóch korelowanych zmiennych.

mgr inż. M. Muszyńska realizuje pracę doktorską w ramach programu Doktorat Wdrożeniowy

[1] Laborda i wsp.; Trends in Environmental Analytical Chemistry 9 (2016); 15-23.

[2] Tanner i Baranov; Atomic Spectroscopy 20(2) (1999); 45-52.

[3] Bolea-Fernandez i wsp.; Analytica Chimica Acta 1077 (2019); 95-106.

[4] Kalomista i wsp.; Journal of Analytical Atomic Spectrometry 31 (2016); 1112

[5] Suárez-Oubiña i wsp.; Talanta 242 (2022); 123286.

[6] Kinnunen i wsp.; Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 177 (2021); 10610.

IX KONFERENCJA CHEMOMETRIA I METROLOGIA W ANALITYCE

Warsztaty z zakresu usuwania interferencji spektralnych z wykorzystaniem multikwadrupolowego spektrometru mas

Magdalena Muszyńska

Pro-Environment Polska Sp. z o.o., ul. Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warszawa

<https://pepolska.pl>

e-mail: magdalena.muszynska@pepolska.pl

Podczas warsztatów zaprezentowane zostaną tryby usuwania interferencji z użyciem multikwadrupolowego spektrometru mas NexION 5000 (PerkinElmer) na przykładzie pomiaru chromu w matrycach organicznych oraz rozdzielaniu poszczególnych izotopów tytanu.

Zastosowanie czystych gazów reakcyjnych w komorze reakcyjnej wyposażonej w aktywny kwadrupol (DRC) pozwala na znacznie wyższą i bardziej specyficzną redukcję interferencji, niż praca w trybie dyskryminacji energii kinetycznej (KED) uzyskiwana z użyciem helu.

Czułość analitu jest w takiej sytuacji utrzymywana na tym samym poziomie lub nawet zwiększana przez ogniskowanie jonów analitu. Jednocześnie tło pochodzące od najsilniejszych nawet interferencji spektralnych jest natychmiast usuwane w przewidywalny i kontrolowany sposób na drodze reakcji chemicznej.

W przypadku pomiaru analitów, które nie ulegają reakcji z wybranym gazem lub ulegają jej w niewielkim stopniu usuwanie interferencji osiągnąć można poprzez jego pomiar na pierwotnej masie. W trybie tym istotne jest, aby z gazem reakcyjnym reagował wyłącznie interferent, a nie analit. Usuwanie interferencji w tym trybie uzyskać można na dwa sposoby. Pierwszym jest przeniesienie ładunku z interferentu. Zwykle do tego celu wykorzystuje się gaz reakcyjny, na przykład NH_3 , o energii jonizacji niższej niż obecny w próbce interferent. Przenosząc elektron z gazu obojętnego do obdarzonego dodatnim ładunkiem interferentu, jest on natychmiast neutralizowany i usuwany z wiązki jonów. Drugim sposobem usuwania interferencji jest przesunięcie masy interferentu, polegające na zamianie go w inny jon, który przestaje zaburzać masę analitu.

Z drugiej strony wysoka reaktywność analitu z gazem w komorze reakcyjnej pozwala na jego przesunięcie na większą masę i „ucieczkę” od interferentu występującego na oryginalnej masie analitu. Taki tryb pracy komory reakcyjnej określany jest jako przesunięcie masowe (Mass Shift). W trybie Mass Shift istotne jest, aby analit reagował z gazem reakcyjnym, a interferent nie. Wydajność powstawania każdego produktu reakcji można zoptymalizować za pomocą dwóch parametrów - przepływu gazu w komorze oraz parametru RPq.

[1] Kroukamp E., Abou Shakra F.: Multi-Quadrupole ICP-MS: Pushing Limits of Detection to the Next Decimal. Spectroscopy 35(9) (2020); s. 16 – 21.

IX KONFERENCJA CHEMOMETRIA I METROLOGIA W ANALITYCE

Rejestrowanie pomiarów, analizowanie oraz interpretowanie wyników w systemie LabMaster.pl

Marcin Fig

LABMASTER.PL Sp. z o.o., ul. Rubież 46, 61-612 Poznań

<https://labmaster.pl>

e-mail: maciej.zwiazko@labmaster.pl

Opis warsztatów:

- Ogólna koncepcja funkcjonowania LIMS.
- Wdrażanie elektronicznych zapisów techniczne w LIMS, jak wyeliminować papierowe i excelowych zeszyty laboratoryjne.
- Sposoby opracowywania metod badawczych w LIMS.
- Aplikacja mobilna w codziennej pracy Laboratorium.

Streszczenia wykładów 6 marca 2024

Topologiczna analiza danych chemicznych: wprowadzenie

Beata Walczak

Institut Chemii, Uniwersytet Śląski, Katowice, Polska

Topologiczna Analiza Danych (*Topological Data Analysis*, TDA) to stosunkowo nowa dziedzina, której głównym celem jest badanie kształtu danych, co może ujawnić istotne informacje na temat rozważanego systemu lub zjawiska (np. [1]). Topologia zajmuje się właściwościami geometrycznymi przestrzeni, które są zachowywane podczas ciągłych deformacji, takich jak zginanie i rozciąganie (ale nie rozdieranie ani sklejanie). Głównie zajmuje się liczeniem podstawowych cech topologicznych, takich jak składniki i dziury. TDA znalazła już bardzo atrakcyjne zastosowania. Może być przydatna w eksploracji danych, grupowaniu licznych próbek i porównywaniu różnych platform. Głównym celem tej prezentacji jest wprowadzenie i opisanie podstawowych terminów i koncepcji TDA w społeczności chemicznej. Takie terminy jak np. przestrzeń topologiczna, jej przybliżenie i właściwości, trwałość cech topologicznych, soczewki i grafy, zostaną wprowadzone, a główne kroki TDA zostaną zaprezentowane na zestawach danych symulowanych i eksperymentalnych.

[1] G. Carlsson, Topology and data, *Bulletin of The American Mathematical Society* 46, 255 (2009)

IX KONFERENCJA CHEMOMETRIA I METROLOGIA W ANALITYCE

Analiza zmiennych kanonicznych w zastosowaniu do eksperymentów o klasyfikacji dwukierunkowej

Dariusz Kayzer

*Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, Katedra Metod Matematycznych i Statystycznych
ul. Wojska Polskiego 28, 60-637 Poznań*

W pracy uwzględniono wyniki badań, w których zastosowano wielowymiarową analizę wariancji do testowania hipotez, interesujących z punktu widzenia porównywania liniowych funkcji parametrów. Do testowania hipotez dotyczących interakcji oraz kontrastów bazujących na średnich klas rekomenduje się stosowanie wielowymiarowych metod porównawczych. Analiza zmiennych kanonicznych jest metodą, która używana jest do graficznej prezentacji wyników eksperymentów wielowymiarowych. W niniejszym opracowaniu pokazano, jak analiza zmiennych kanonicznych może być użyteczna do wskazania, które funkcje parametryczne modelu wielowymiarowej analizy wariancji są odpowiedzialne za odrzucenie testowanej hipotezy. Jako przykład przedstawiono rozważania opisujące porównanie poziomów akumulacji pierwiastków śladowych przez liście życicy wielokwiatowej.

Analiza profili lotnych związków organicznych jako metoda wykrywania chorób cebuli

Małgorzata Wesoly¹, John P. Clarkson², James A. Covington³

¹*Katedra Biotechnologii Medycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa; malgorzata.wesoly@pw.edu.pl*

²*Warwick Crop Centre, School of Life Sciences, University of Warwick, Wellesbourne CV35 9EF, UK*

³*School of Engineering, University of Warwick, Coventry, CV4 7AL, UK*

W ostatnich latach rośnie zainteresowanie koncepcją profili lotnych związków organicznych (LZO) jako charakterystycznych “odcisków palców”, które pozwalają na ocenę badanych obiektów jako całości bez konieczności identyfikacji poszczególnych składników. Rośliny i produkty rolne uwalniają szeroką gamę związków chemicznych w zależności od stanu zdrowotnego, w odpowiedzi na atak szkodników, patogenów lub na skutek infekcji [1]. Dzięki temu profile związków lotnych stanowią bogate źródło informacji na temat stresu jakim poddawane są rośliny. Badania profili LZO prowadzone są przede wszystkim z wykorzystaniem chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (GC-MS). GC-MS umożliwia identyfikację wielu związków jednocześnie i często stanowi technikę referencyjną dla nowatorskich narzędzi analitycznych, które są nadal w fazie rozwoju. Wśród nich, intensywnie rozwijanymi systemami do wykrywania szkodników i chorób roślin są multisensorowe urządzenia wyposażonych w czujniki gazowe (tzw. elektroniczne nosy), oraz chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrią mobilności jonów (GC-IMS) [2].

W pracy przedstawione zostaną rezultaty badań nad zastosowaniem analizy profili LZO do wykrywania i śledzenia rozwoju fuzaryjnej zgnilizny w cebulach i szalotkach. Badania przeprowadzono za pomocą komercyjnego elektronicznego nosa PEN-3 oraz spektrometru GC-IMS. Do analizy danych pomiarowych wykorzystano m.in.: PCA (Analiza Głównych Składowych) oraz PLS-DA (Metoda Częściowych Najmniejszych Kwadratów – wariant dyskryminacyjny). Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że oba zastosowane urządzenia umożliwiają monitorowanie rozwoju infekcji grzybowej w przechowywanych przez kilka tygodni cebulach i szalotkach oraz wykrycie infekcji przed pojawieniem się wizualnych objawów na cebulach [3]. Opracowanie prostej i nieinwazyjnej metody detekcji chorób roślin i produktów rolnych pozwoli na szybką reakcję już na wczesnym etapie rozwoju infekcji, zarówno w polu jak i w przechowalni, co doprowadzi do zmniejszenia strat w plonach.

Praca naukowa finansowana przez Politechnikę Warszawską w ramach grantu wewnętrznego w dyscyplinie Nauki Chemiczne, konkurs NChem 4 2023. Szczególne podziękowania dla Emmy Daulton za pomoc w analizie danych, Sashy Jenkins oraz Sarah’y van Amsterdam za wykonanie inokulacji roślin.

[1] Dudareva N., Negre F., Nagegowda D.A., Orlova I. *CRC. Crit. Rev. Plant Sci.* 2006, 25, 417–440.

[2] Macdougall S., Bayansal F., Ahmadi A. *Biosensors* 2022, 12, 1–17.

[3] Labanska M., van Amsterdam S., Jenkins S., Clarkson J.P., Covington J.A. *Sensors*, 2022, 22, 5453

Interpretacja wyników antydopingowych w kierunku wykrywania rekombinowanej erytropoetyny w oparciu w zależności od genotypu sportowca

Paweł Kaliszewski¹, Mateusz Woźnica¹, Zofia Zalewska¹, Krzysztof Grucza¹, Mariola Wicka¹, Dorota Kwiatkowska^{1,2}.

¹*Polskie Laboratorium Antydopingowe, 03-885 Warszawa, ul. Księcia Ziemowita 53 bud. 4*

²*Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych UW, 02-093 Warszawa, Zwirki i Wigury 101,*

Erytropoetyna (EPO), główny hormon regulujący tworzenie się czerwonych krwinek (RBC), jest powszechnie stosowana w leczeniu niedokrwistości u pacjentów z przewlekłą chorobą nerek, niewydolnością serca oraz nowotworami. Ze uwagi na potencjał zwiększania wydolności tlenowej co zwiększa możliwości sportowców uprawiających dyscypliny sportowe związane z wytrzymałością, stosowanie EPO zostało zabronione przez Światową Agencję Antydopingową. Efekt EPO na wydolność fizyczną jest pośrednio realizowany poprzez stymulację erytropoezy, co prowadzi do wzrostu liczby RBC, całkowitej masy hemoglobiny, a następnie zdolności transportu tlenu [1]. Najnowsze badania pochodzące z Laboratorium Antydopingowego w Pekinie wykazały występowanie w populacji azjatyckiej (częstość występowania wariantu 0.5-1%) wariantu genu ludzkiej erytropoetyny NM_000799.4:c.577del, który powoduje usunięcie kodonu stop i produkcji białka o większej masie o 3 kDA. Wyniki analiz antydopingowych dla osób heterozygotycznych wariantu EPO c.577del/ WT-EPO mogą wskazywać sposób migracji EPO na SDS-/SAR-PAGE podobny do tego po podaniu rEPO u osób homozygotycznych WT-EPO [2].

Dla celów analizy antydopingowej wykorzystywana jest elektroforeza w żelu poliakryloamidowym z N-lauroylsarkozynatem (SAR-PAGE) po której następuje western blotting (WB) i detekcja z użyciem przeciwciał anti-EPO w moczu, surowicy i osoczu [3]. Zgodnie algorytmem oceny wyników zawartym w dokumencie technicznym WADA (TD2022EPO) w przypadku niekorzystnego wyniku analizy w moczu należy pobrać dodatkową próbkę krwi od tego samego zawodnika i wykonać analizę. Charakterystyczny sposób migracji EPO przy analizie krwi pozwala na potwierdzenie lub wykluczenie występowania wariantu EPO c.577del/ WT-EPO u zawodnika i właściwą interpretację wyników.

[1] Performance-enhancing substances in sports: a review of the literature. Momaya A, Fawal M, Estes R. Sports Med. 2015 Apr;45(4):517-31

[2] Discovery of c.577del in EPO: Investigations into endogenous EPO double-band detected in blood with SAR-PAGE. Zhou X, He S, Zezhou L, Jiayu W, Zhou W, Liu X, Zhao M, Zhang L. Drug Test Anal. 2022 Apr;14(4):622-633

[3] WADA Technical Document TD2022EPO, Harmonization of analysis and reporting of erythropoietin (EPO) and other EPO-receptor agonists (ERAs) by polyacrylamide gel electroforetic (PAGE) analytical methods. Version 1.0, 1 January 2022

Określanie autorstwa klasycznych fotografii wykonanych techniką albuminową – badania eksperymentalne i modelowanie chemometryczne

Monika Adamowska^{1,2}, Izabela Zając³, Wojciech Hyk^{1,2}

¹*Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa*

²*Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych Uniwersytetu Warszawskiego, ul. Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warszawa*

³*Akademia Sztuk Pięknych w Warszawie, Wydział Konserwacji i Restauracji Dzieł Sztuki, ul. Wybrzeże Kościuszkowskie 37, 00-379 Warszawa*

Technika albuminowa była najbardziej popularnym sposobem wykonywania zdjęć na przełomie XIX i XX wieku. To właśnie dlatego fotografie wykonane tą techniką są ważną częścią historycznych kolekcji zdjęć. Proces ich wywoływania zależał od wdrożonej w pracowni fotograficznej procedury, co skutkowało różnicami w składzie albuminy – podłoża dla roztworu światłoczułego.

Obecność wspomnianych różnic stwarza możliwość rozróżniania autorstwa i czasu wykonania zdjęć przy użyciu nieinwazyjnych technik instrumentalnych, tj. spektroskopii w podczerwieni z wykorzystaniem transformaty Fouriera oraz spektroskopii fluorescencji rentgenowskiej (XRF) [1,2]. Uzyskane dane pomiarowe, tj. częstość drgań własnych ugrupowań charakterystycznych dla albuminy w przypadku spektroskopii w podczerwieni i zawartość następujących pierwiastków: Au, Rb, K, Fe, S, Mn, Zn, Ag, Si, Ca, Ti, Cu, As, Pd, były podstawą do analizy chemometrycznej z wykorzystaniem analizy głównych składowych (PCA). Pozwoliło to zredukować ilość istotnych parametrów opisujących unikalne cechy badanych fotografii. Dwie główne składowe były wystarczające, by odróżnić odbitki pod względem autora i okresu powstania zdjęcia. Następnie, aby lepiej zrozumieć wyniki analizy chemometrycznej, odtworzono procedury wywoływania zdjęć i powiązano warunki procesu, tj. czas ekspozycji fotografii na światło UV oraz stężenie azotanu (V) srebra w kąpeli uczulającej, z wynikami pomiarów składu pierwiastkowego. Wyniki części eksperymentalnej mogą być użyte do przewidywania warunków, w jakich przygotowywane były historyczne fotografie.

[1] Modica, A.; Alberghina, M. F.; Brai, M.; et al., XRF Analysis to identify historical photographic process: The case of some Interguglielmi Jr.'s images from the Palermo Municipal Archive; *Radiation Physics and Chemistry* 135 (2017): 76 – 80; 10.1016/j.radphyschem.2017.02.026.

[2] Daher, C.; Languille, M. A.; de Mondenard, A.; et al., Spectroscopic characterization of selected French paper negatives (1843 – 1856): how to see through many processes?; *Microchemical Journal* 149 (2019): 104069; 10.1016/j.microc.2019.104069.

Dating of forensic bloodstains through spectroscopic techniques – a critical comparison towards a multiplatform approach

Sara Gariglio^{1,2}, Cristina Malegori¹, Alicja Menżyk^{3,4}, Grzegorz Zadora^{3,4}, Marco Vincenti⁵, Monica Casale¹, Paolo Oliveri¹

¹*DIFAR - Department of Pharmacy, University of Genova, Viale Cembrano 4, Genova (Italy)*

²*DCCI – Department of Chemistry and Industrial Chemistry, University of Genova, via Dodecaneso 31, Genova (Italy)*

³*Institute of Chemistry, University of Silesia in Katowice, Szkolna 9, Katowice (Poland)*

⁴*Institute of Forensic Research in Krakow, Westerplatte 9, Krakow (Poland)*

⁵*Department of Chemistry, University of Turin, Via Pietro Giuria 7, Torino (Italy)*

It is widely recognized that bloodstains dating may represent a crucial evidence in resolving many cases of forensic interest. Since the non-destructive techniques are most desirable, spectroscopies appear to be particularly attractive. Even though this topic has been investigated since the 1960s, most scientific strain focused on UV-Vis spectroscopy, while few studies were conducted in the IR spectral region. Nowadays, NIR spectroscopy has been an emerging technique thanks to the contribution of chemometrics, therefore it is likely that combination of NIR and multivariate data analysis might be determinant in forensics as well.

The final goal of the present work is to compare the performances of NIR spectroscopy for bloodstains dating with those of UV-Vis in the prospect of real-casework implementation. To reach this aim, capillary blood was collected from 5 healthy volunteers, deposited onto glass substrates, and stored under stable laboratory conditions in four different sessions. The aging of bloodstains was followed for 16 days measuring transfection NIR spectra and diffuse-transmittance UV-Vis spectra.

The resulting data were independently analyzed by several chemometric techniques. Pre-processing of spectral profiles was conducted first with classical row pre-processing methods, such as Savitzky-Golay smoothing and standard normal variate (SNV) transform. After conducting an exploratory evaluation by principal component analysis (PCA), systematic differences between samples due to factors unrelated to aging were detected as predominant in UV-Vis spectroscopy and corrected by means of class centering. This column preprocessing was not needed for NIR spectroscopy. Subsequently, a partial least square (PLS) regression model was computed using 3 of the subjects, in order to evaluate the effectiveness of applied spectral methods for estimating time elapsed since blood trace deposition. The model was tested on the remaining two subjects, which were used as an independent test set. The two techniques gave comparable root means square errors in prediction (RMSEP) equal to about one day.

In view of the creation of a multi-instrumental platform for bloodstains dating, data fusion strategies were also tested to estimate the advantages and disadvantages of low-level and mid-level approaches. The present results together with the regression models obtained from them looks promising. NIR spectroscopy is therefore seemingly worthy of increased scientific attention in the forensic field for bloodstains dating.

Subsequently, the effect on blood ageing of temperature, humidity, illumination and substrate was tested with the help of an environmental camera. Preliminary results will be presented.

Diagnostyka zapalenia stawów technikami spektroskopii oscylacyjnej z wykorzystaniem metod chemometrycznych

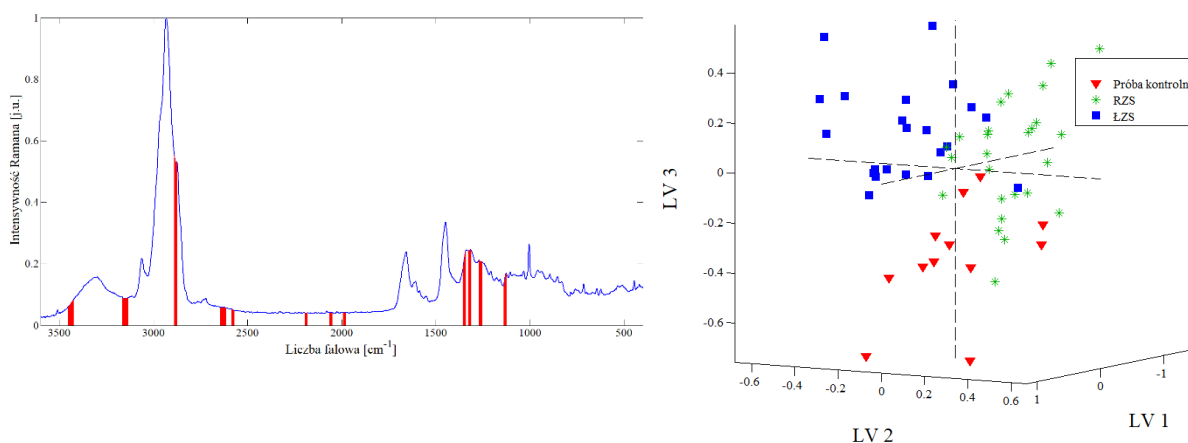
Przemysław Cuprych¹, Ewa Maria Kratz², Sylwester Mazurek¹

¹Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, ul. Fryderyka Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław, Polska

²Zakład Diagnostyki Laboratoryjnej, Wydział Farmaceutyczny,
Uniwersytet Medyczny im. Piastów Śląskich we Wrocławiu,
ul. Borowska 211A, 50-556 Wrocław, Polska

Reumatoidalne zapalenie stawów (RZS) i łuszczycowe zapalenie stawów (ŁZS) stanowią przewlekłe schorzenia o charakterze autoimmunologicznym, które cechują się złożonymi szlakami sygnałowymi oraz występowaniem bardzo podobnych objawów [1,2]. Mimo różnic w obrazie klinicznym i patogenezie, istnieje potrzeba szybkiej diagnostyki obu stanów zapalnych, która może zaowocować natychmiastowym wprowadzeniem leczenia i opracowaniem spersonalizowanej strategii terapeutycznej.

Widma liofilizatów surowicy krwi pacjentów RZS, ŁZS i grupy kontrolnej zarejestrowano technikami spektroskopii Ramana i w bliskiej podczerwieni (NIR). Na podstawie uzyskanych danych opracowano modele dyskryminacyjne, stosując metodę cząstkowych najmniejszych kwadratów (PLS-DA). Optymalizacja klasyfikatorów obejmowała skryning zakresów spektralnych za pomocą techniki iPLS i włączenie do modelowania wybranych parametrów biochemicznych surowicy krwi. Otrzymane wyniki wskazują, że chemometryczna analiza widm oscylacyjnych może znaleźć zastosowanie w szybkiej diagnostyce schorzeń, których tradycyjne rozpoznanie jest czasochłonne i niejednoznaczne.



Rys 1. Średnie widmo Ramana surowicy krwi z zakresami wybranymi przez iPLS (strona lewa) i obiekty PLS-DA (strona prawa).

[1] J.F. Merola, L.R. Espinoza, R. Fleischmann, Distinguishing rheumatoid arthritis from psoriatic arthritis, RMD Open 4 (2018) e000656.

[2] E. Liu, A. Perl, Pathogenesis and treatment of autoimmune rheumatic diseases. Curr. Opin. Rheumatol. 31 (2019) 307–315.

IX KONFERENCJA CHEMOMETRIA I METROLOGIA W ANALITYCE

Analiza ilościowa surowców roślinnych przy użyciu spektroskopii oscylacyjnej i fluorescencji

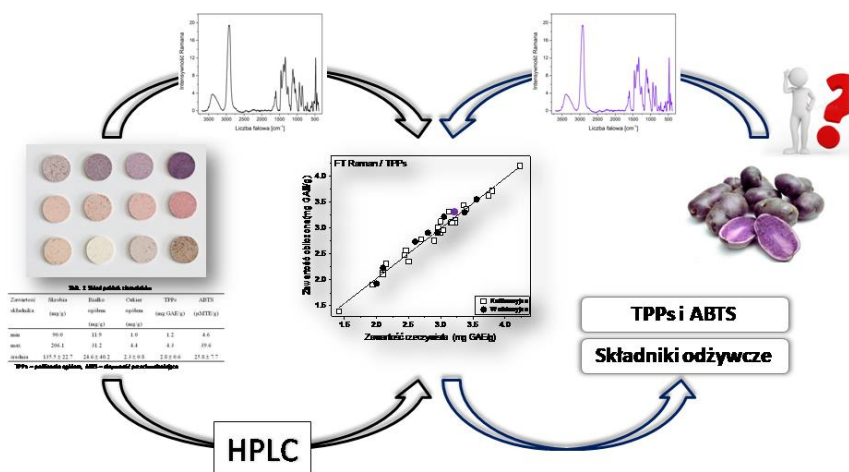
Sonia Pielorz¹, Sylwester Mazurek¹, Agnieszka Kita², Izabela Fecka³, Karolina Bernacka³, Roman Szostak¹

¹Uniwersytet Wrocławski, Wydział Chemii, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław;

²Uniwersytet Przyrodniczy, Wydział Biotechnologii i Nauk o Żywności, ul. J. Chełmońskiego 37, 51-630 Wrocław;

³Uniwersytet Medyczny, Wydział Farmaceutyczny, ul. Borowska 211, 50-556 Wrocław

Celem badań była analiza zawartości substancji aktywnych, składników odżywczych i wybranych parametrów fizykochemicznych czystka szarego (*Cistus × incanus*) i ziemniaków o kolorowym miąższu przy wykorzystaniu spektroskopii Ramana, NIR i ATR. Dodatkowo, dla próbek zliofilizowanych ziemniaków przeprowadzono pomiary widm fluorescencji. Na podstawie danych spektroskopowych i wyników analiz referencyjnych, opracowano ilościowe modele PLS. Wyznaczono względne błędy przewidywania dla próbek walidacyjnych (RSEP_w). Oznaczenia zawartości polifenoli (TPP) i flawonoidów w suchym ziele czystka dały błędy RSEP_w w zakresie 2,7–5,4%. Aktywność przeciwutleniającą (AA) wyznaczono z dokładnością 5,2–9,3% [1]. Błędy oznaczeń TPP i AA dla ziemniaków mieściły się w zakresie 3,7–5,0% i 4,8–6,4%, a dla zawartości skrobi, białka i cukrów w granicach 3,1–8,6% [2]. Uzyskane wyniki pokazują, że techniki spektroskopowe w połączeniu z chemometryczną analizą danych pozwalają na szybkie i dokładne oznaczanie ważnych parametrów materiału roślinnego na podstawie pojedynczego widma próbek.



Rys. 1 Schemat analizy parametrów materiału roślinnego z zastosowaniem technik spektroskopowych [2].

[1] Pielorz, S., Fecka, I., Bernacka, K., Mazurek, S. Quantitative Determination of Polyphenols and Flavonoids in *Cistus× incanus* on the Basis of IR, NIR and Raman Spectra. *Molecules* 2022, 28(1), 161.

[2] Pielorz, S., Kita, A., Rytel, E., Szostak, R., Mazurek, S. Application of vibrational and fluorescence spectroscopy to the compositional analysis of colored-flesh potatoes. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 2024, 104(3), 1399-1407.

Metrologiczne aspekty oznaczania N-tlenków alkaloidów za pomocą woltamperometrii i spektrometrii mas

Olha Dushna^{1,2}, Liliya Dubenska², Jakub Karasiński¹, Ewa Bulska¹

¹*Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych, Uniwersytet Warszawski,
Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warszawa, Polska*

²*Wydział Chemii, Lwowski Uniwersytet Narodowy im. Iwana Franki,
Kyryla i Mefodiya 6, 79-005 Lwów, Ukraina*

Alkaloidy reprezentują rozległą i zróżnicowaną grupę substancji, mających zarówno pochodzenie roślinne, jak i syntetyczne. Do tej grupy zaliczają się m.in. nikotyna, kofeina, morfina, chinina, atropina i kodeina. Dzięki swoim właściwościom przeciwbakteryjnym, przeciwzapalnym, antywirusowym i przeciwnowotworowym, znalazły one szerokie zastosowanie w dziedzinie medycyny. W kontekście metabolizmu w organizmie człowieka, głównie w wątrobie, kluczowymi metabolitami alkaloidów są ich N-tlenki, które mogą wykazywać odmiennie od pierwotnych form właściwości. Z tego względu, aspekty metrologiczne tych badań stają się nieodzownym elementem, gwarantującym niezawodność analizy i mają fundamentalne znaczenie dla zrozumienia farmakokinetyki i farmakodynamiki alkaloidów w organizmie.

W ramach przedstawionej pracy opracowano skuteczne metody uzyskiwania N-tlenków alkaloidów poprzez reakcję utleniania, wykorzystując nadsiarczan monopersiarczanowy potasu jako czynnik utleniający. Badania obejmowały substancje alkaloidowe różnego pochodzenia, przy czym zdefiniowano optymalne warunki otrzymywania metabolitów dla wybranych alkaloidów. Identyfikacja produktów reakcji utleniania, N-tlenków alkaloidów, oraz ustalanie ich struktury przeprowadzono za pomocą wysokorozdzielczej spektrometrii mas. Natomiast woltamperometryczne badania N-tlenków alkaloidów pozwoliły na zgłębienie reakcji redoks głównych metabolitów, wykazujących podobieństwo do reakcji redoks zachodzących *in vivo*.

W trakcie prezentowanej pracy szczególną uwagę skierowano na proces walidacji stosowanych metod, stanowiący kluczowy etap w zapewnieniu wiarygodności i precyzji uzyskiwanych wyników analitycznych. Proces walidacji pozwolił potwierdzić, że stosowane procedury pomiarowe są adekwatne do zamierzonego celu analizy oraz umożliwia ocenę dokładności, precyzji, czułości i specyficzności danego badania. Dodatkowo, przeprowadzono ocenę zaproponowanej syntezy i opracowanych metod z perspektywy zielonej chemii. Opracowywane metody uzyskiwania N-tlenków alkaloidów zostały zaprojektowane z poszanowaniem zasad zielonej chemii, obejmującej minimalizację ilości i toksyczności używanych substancji chemicznych, oraz uwzględniającej efektywność procesu.

Uzyskane rezultaty nie tylko poszerzają wiedzę na temat właściwości tych substancji, ale także mają doniosłe znaczenie w kontekście opracowywania standardów metrologicznych. To z kolei przyczynia się do podniesienia jakości i precyzji analiz chemicznych i biochemicznych w obszarze badań nad alkaloidami i ich metabolitami.

IX KONFERENCJA CHEMOMETRIA I METROLOGIA W ANALITYCE

Dokładne pomiary stosunków izotopowych Se po oczyszczaniu próbek poprzez współstrącanie z $\text{Fe}(\text{OH})_3$

Klaudia Tettejer¹, Jakub Karasiński¹, Piotr Radziński²,
Andrii Tupys¹, Anna Gambin², Ewa Bulska¹, Ludwik Halicz^{1,3}

¹*Wydział Chemii, Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych Uniwersytetu Warszawskiego
Żwirki i Wigury 101, 02-093 Warszawa*

²*Instytut informatyki, Uniwersytet Warszawski, Stefana Banacha 2, 02-097 Warszawa*

³*Służba Geologiczna Izraela, 9692100 Jerozolima, Izrael*

e-mail: k.tettejer@student.uw.edu.pl

Badania stosunków izotopowych selenu cieszą się coraz większym zainteresowaniem ze strony naukowców, w tym geologów zainteresowanych zmianami środowiskowymi w historii Ziemi oraz cyklami biogeochemicznymi. Selen posiada sześć naturalnych izotopów o masach atomowych 74, 76, 77, 78, 80, 82. Może występować na czterech stopniach utlenienia: Se^{IV} i Se^{VI} obecne w fazie wodnej, Se^0 w fazie stałej lub formie koloidalnej oraz $\text{Se}^{-\text{II}}$ występujący, m.in. w minerałach w warunkach redukcyjnych.

W analizie izotopowej selenu pożądane jest jego wcześniejsze wydzielenie z matrycy. Stosowaną powszechnie metodą wydzielenia jest adsorpcja selenu na włóknach nasączonych kwasem tioglikolowym i desorpcja kwasem azotowym. W celu uproszczenia procedury zaproponowano współstrącanie z wodorotlenkiem żelaza (III). Na podstawie wyników oznaczeń ilościowych selenu (Q-ICP-MS) stwierdzono, że procedura ta pozwala na efektywne oczyszczenie różnorodnych próbek. Oczyszczanie próbek poprzez współstrącanie z $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a następnie wprowadzenie selenu do układu pomiarowego w formie lotnego wodoru pozwoliło na uzyskanie dokładnych wyników izotopowych dla próbek o zróżnicowanej matrycy, w tym próbek geologicznych o zawartości Se na poziomie 3,5 mg/kg. Minimalna masa próbki potrzebna do analizy i wykonania 3 pomiarów to 150 mg, co odpowiada zawartości 525 ng Se.

Zaproponowano również sposób szacowania niepewności pomiaru stosunków izotopowych selenu, stosując metodę propagacji błędów i modelowania matematycznego. W proponowanym rozwiązaniu matematycznym w pierwszym etapie zastosowano obliczenie odchylenia wartości δ od wartości zbliżonej do wartości prawdziwej. Następnie stosowano test Shapiro-Wilka oraz test t-Studenta. Aby uwzględnić błędy pomiaru poszczególnych składowych Δ przeprowadzono propagację błędów stosując szereg Taylora. Ostatnim etapem było modelowanie matematyczne metodą Monte Carlo, zastosowane do wyznaczania niepewności rozszerzonej.

Badania zostały sfinansowane w ramach projektu NCN Miniatura 6 „Nowe rozwiązania w pomiarach stosunków izotopowych Se techniką wielodetektorowej spektrometrii mas po wytwarzaniu lotnych wodoroków”.

[1] J. Karasiński, K. Tettejer, P. Radziński, A. Tupys, A. Gambin, E. Bulska, L. Halicz. Co-precipitation as a one-step Se separation for determination of isotope ratios completed with revised uncertainty evaluation. Analytical Chemistry 2024, DOI: 10.1021/acs.analchem.3c04210.

Streszczenia wykładów 7 marca 2024

IX KONFERENCJA CHEMOMETRIA I METROLOGIA W ANALITYCE

Metoda sekwencyjnego oznaczania Rh, Pd i Pt w zużytych katalizatorach samochodowych i e-odpadach techniką HR-CS FAAS

Magda Zabielska-Konopka¹, Elżbieta Zambrzycka-Szelewa², Zofia Kowalewska³, Beata Godlewska-Żyłkiewicz²

¹*Szkoła Doktorska Nauk Ścisłych i Przyrodniczych, Uniwersytet w Białymstoku, ul. K. Ciołkowskiego 1K, 15-245 Białystok, e-mail: m.zabielska@uwb.edu.pl*

²*Wydział Chemii, Uniwersytet w Białymstoku, ul. K. Ciołkowskiego 1K, 15-245 Białystok*

³*Wydział Budownictwa, Mechaniki i Petrochemii, Politechnika Warszawska, ul. Łukasiewicza 17, 09-400 Płock*

Rod, pallad i platyna ze względu na swoją trwałość, dobrą przewodność elektryczną i odporność na wysokie temperatury mają kluczowe znaczenie w produkcji części do komputerów, smartfonów czy telewizorów, takich jak: mikroprocesory, układy scalone, płytki obwodów drukowanych, kondensatory ceramiczne. Stężenie Pd i Pt w płytce drukowanej smartfonów wynosi odpowiednio 10 – 1000 µg/g Pd i 100 – 10000 µg/g Pt [1]. Ze względu na unikalne właściwości katalityczne platynowców, ich odporność na korozję, największe ilości Rh (91%), Pd (85%) i Pt (42%) są rocznie przeznaczane na produkcję katalizatorów samochodowych, których rolą jest zmniejszenie emisji CO, węglowodorów, związków siarki i azotu do środowiska. W zależności od producenta katalizatora zawartość Rh w tych urządzeniach waha się od 0,8 do 1,5 g, Pd 1,5 do 5,0 g, zaś Pt 3,0 do 7,0 g [2]. Aby zaspokoić rosnące zapotrzebowanie przemysłu na Rh, Pd i Pt prowadzi się ich recykling, głównie ze zużytych katalizatorów samochodowych i e-odpadów.

Do monitorowania stężeń platynowców w odpadach stosowanych jest wiele technik spektralnych (XRF, ASA, ICP MS, ICP OES). Skomplikowana matryca próbek katalizatorów samochodowych i e-odpadów powoduje liczne interferencje matrycowe podczas oznaczania zawartości Rh, Pd i Pt. W pracy zaprezentowane zostaną badania dotyczące opracowania metody sekwencyjnego oznaczania Rh, Pd i Pt techniką wysokorozdzielczej atomowej spektrometrii absorpcyjnej z ciągłym źródłem promieniowania i atomizacją w płomieniu (HR-CS FAAS). Opracowana metoda została poddana walidacji. Wyznaczono precyzję, powtarzalność, granice wykrywalności i oznaczalności pierwiastków oraz dokładność metody. Opracowaną metodę zastosowano do oznaczania Rh, Pd i Pt w próbkach katalizatorów samochodowych i e-odpadów. Zastosowanie tej metody znacznie ułatwiło i przyspieszyło analizę pozwalając na oznaczenie stężenia trzech pierwiastków w ciągu 2,5 min.

Praca naukowa została dofinansowana ze środków budżetu państwa w ramach programu Ministra Edukacji i Nauki pod nazwą „Nauka dla Społeczeństwa” nr projektu NdS/548575/2022/2022 kwota dofinansowania 431 250,00 zł, całkowita wartość projektu 431 250,00 zł

[1] O. Tantawi, I. Hua (2021) Temporal evolution of metallic element composition and environmental impact in consumer electronic devices: A study of smartphones. *Resour. Conserv. Recycl.* 175(1) 105886-105923

[2] L M. L. Grilli, A. E. Słobozeanu, C. Larosa. et al. (2023) Platinum Group Metals: Green Recovery from Spent Auto-Catalysts and Reuse in New Catalysts—A Review. *Crystals* 13(4): 550

Streszczenia wykładów 7 marca 2024

IX KONFERENCJA CHEMOMETRIA I METROLOGIA W ANALITYCE

Badanie zanieczyszczeń nieorganicznych i organicznych migrujących z naczyń ekologicznych do żywności

Karolina Brończyk¹, Agata Dąbrowska¹, Anetta Hanć¹, Małgorzata Majcher²

¹*Zakład Analizy Śladowej, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań*

²*Pracownia Badania Związków Lotnych i Aktywnych Sensorycznie, Wydział Nauk o Żywności i Żywieniu, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, ul. Wojska Polskiego 31, 60-624 Poznań*

Wprowadzenie postulatów Dyrektywy Plastikowej [1] w znaczącym stopniu wpłynęło na rozpowszechnienie materiałów ekologicznych w produkcji naczyń do żywności. Obecnie stosowane są materiały pochodzenia roślinnego, bioplastiki oraz materiały nadające się do recyklingu. Jednak globalna popularyzacja nowych materiałów może budzić kontrowersje, ponieważ nie jest do końca poznany ich wpływ na jakość żywności. Z naczyń mogą migrować do żywności różne zanieczyszczenia nieorganiczne i organiczne, które często prowadzą do zmiany jej profilu sensorycznego lub wykazują właściwości niekorzystnie wpływające na ludzkie zdrowie [2]. W celu kontrolowania bezpieczeństwa żywności, w Rozporządzeniu UE z 2020r. [3] zawarto listę szczególnie niebezpiecznych substancji, dla których ustalono limity migracji specyficznej (SML). Parametr ten określa maksymalne stężenie danej substancji, która może migrować z materiału do 1 g żywności. Wśród normowanych zanieczyszczeń nieorganicznych znajdują się pierwiastki śladowe, m.in.: Fe (SML=48 µg/g), Zn (SML=25 µg/g), Cu (SML=5 µg/g) oraz pierwiastki toksyczne, m.in.: Al (SML=1 µg/g), Cd (SML=0,002 µg/g) i Pb (SML=0,010 µg/g). Z kolei wśród normowanych zanieczyszczeń organicznych można wymienić związki karbonylowe, np. formaldehyd (SML= 15 µg/g) oraz acetaldehyd (SML=6 µg/g).

Celem prac badawczych było określenie migracji wybranych zanieczyszczeń nieorganicznych i organicznych z naczyń ekologicznych do żywności neutralnej i kwaśnej. Przeprowadzono badania migracji stosując płyny modelowe: wodę destylowaną (imitującą żywność neutralną) oraz 3 % kwas octowy (imitujący żywność kwaśną) w różnych warunkach czasowych i temperaturowych. W celu oznaczenia migrujących do żywności zanieczyszczeń wykorzystano metodę GC-ECD (chromatografię gazową w układzie z detektorem wychwytu elektronów) oraz metodę ICP-MS (spektrometrię mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej). Wyznaczono parametry walidacyjne zastosowanych metod oraz określono poprawność metody ICP-MS stosując certyfikowane materiały odniesienia.

Badania zostały sfinansowane w ramach konkursu IDUB nr 102 „Mini-granty doktoranckie”, nr 102/13/SNŚ/0014.

[1] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2019/904.

[2] Brończyk, K., Dąbrowska, A. & Majcher, M. (2023). Carbonyl compounds as contaminants migrating from the ecological vessels to food. *Food Packaging and Shelf Life*, 39.

[3] Rozporządzenie Komisji (UE) 2020/1245.

IX KONFERENCJA CHEMOMETRIA I METROLOGIA W ANALITYCE

Najważniejsze aplikacje w analizie próbek środowiskowych i nie tylko – chromatografia jonowa i spektroskopia Ramana Metrohm

Wiktor Lorenc

Metrohm Polska Sp. z o.o., ul. Centralna 2,05-816 Opacz-Kolonia

www.metrohm.com/pl_pl

email: wiktor.lorenc@metrohm.pl

Woda, żywność czy środowisko naturalne są nieustannie monitorowane pod kątem wielu różnych parametrów fizykochemicznych. Nieustannie zaostrzane wymagania prawne dotyczące tych parametrów stanowią wyzwanie dla laboratoriów naukowych i badawczych. Rzetelne i wiarygodne wyniki pomiarów wymagają nie tylko doskonale wyszkolonych analityków ale także dostępu do odpowiedniej aparatury. Firma Metrohm od ponad 80 lat dostarcza aparaturę do badań fizykochemicznych, między innymi chromatografy jonowe oraz spektrometry Ramana.

Chromatografia jonowa (IC, ang. Ion Chromatography) to technika, która pozwala na oznaczanie kationów, anionów oraz węglowodanów w wielu różnorodnych próbkach. Doskonałe limity detekcji na poziomie $<1\mu\text{g/L}$ oraz szerokie możliwości automatyzacji analiz sprawiają, że technika ta doskonale nadaje się do rutynowych badań próbek środowiskowych i nie tylko. W komunikacie zaprezentujemy Państwu najważniejsze zastosowania IC we współczesnej analityce.

- Oznaczanie podstawowych anionów nieorganicznych oraz ubocznych produktów dezynfekcji wody w branży wodociągowej. Zastosowanie detekcji UV/VIS w analizie bromianów w wodzie oraz chromu (VI) w różnorodnych próbkach jak: woda, nawozy, środowisko pracy.
- Możliwość oznaczania kationów nieorganicznych w konfiguracji chromatografu jonowego bez supresji. Podejście pozwalające na minimalizację kosztów eksploatacji i skomplikowania układu analitycznego z jednoczesnym zachowaniem doskonałych możliwości analitycznych.
- Zastosowanie chromatografii jonowej ze spalaniem próbki (CIC, ang. Combustion Ion Chromatography) w analizie związków per- i polifluoroalkilowe (PFAS, ang. per- and polyfluoroalkyl substances). Metoda CIC daje możliwość analizy screeningowej jednego z najbardziej istotnych w ostatnich latach parametrów w analityce wody i środowiska.

Spektroskopia Ramana to technika pozwalająca na szybką identyfikację substancji chemicznych. Jej niewątpliwymi zaletami są szybkość analizy, brak lub minimalne przygotowanie próbki oraz nieniszczący charakter pomiarów. Dodatkowo, aparatura bardzo często jest niewielkich rozmiarów i może być zasilana z wbudowanej lub zewnętrznej baterii. W komunikacie zaprezentujemy najważniejsze zastosowania spektroskopii Ramana w badaniach wody, żywności i środowiska.

- Analiza mikroplastiku w wodzie i ściekach. Podejście łączy w sobie identyfikację polimeru za pomocą spektroskopii Ramana oraz badanie morfologii i liczby drobin za pomocą mikroskopii optycznej.
- Możliwości charakterystyki materiałów węglowych takich jak grafen czy nanorurki. Dzięki technice spektroskopii Ramana możemy nie tylko zidentyfikować formę alotropową węgla, ale także określić jakość materiału, np.: grafenu.
- Wykorzystanie technologii powierzchniowo wzmocnionej spektroskopii Ramanowskiej (SERS, ang. Surface Enhanced Raman Scattering) pozwala na prowadzenie analiz na poziomie śladowym. Zastosowanie tej techniki umożliwia szybką analizę żywności czy wody pod kątem zawartości pestycydów, barwników, zakazanych dodatków do żywności czy zanieczyszczeń. Niewielkie gabaryty urządzeń pozwalają na prowadzenie tego typu analiz w terenie w trybie wyrywkowej kontroli czy interwencji.

Zapraszamy Państwa do kontaktu z firmą Metrohm Polska w celu przetestowania omawianych rozwiązań analitycznych.

Streszczenia wykładów 7 marca 2024

IX KONFERENCJA CHEMOMETRIA I METROLOGIA W ANALITYCE

Analiza wielopierwiastkowa – spektrometry ICP-MS i ICP-OES firmy Agilent Technologies

Monika Stochaj-Yamani

Altium International Polska sp. z o.o., ul. Puławska 303, 02-785 Warszawa,

www.perlan.com.pl www.altium.net

e-mail: mstochaj-yamani@perlan.com.pl

Na przestrzeni ostatnich kilkudziesięciu lat nastąpił ogromny rozwój w zakresie technik instrumentalnych do oznaczeń pierwiastkowych. Co więcej, nie ma obecnie takiego obszaru analitycznego, w którym można zupełnie pominąć znaczenie pierwiastków czy zanieczyszczeń metalami ciężkimi. Rosnące wymagania w obszarach regulowanych, wiedza na temat obiegu i występowania pierwiastków i ich różnych (także nowych) form w przyrodzie- wymuszają na laboratoriach, analitykach i technologach stosowania odpowiednich technik instrumentalnych w zakresie analizy ilościowej pierwiastków.

W ciągu ostatnich kilku lat widać rosnące zainteresowanie analityków technikami jednoczesnymi w tym: spektrometria emisyjna ICP-OES oraz spektrometria mas ICP-MS i ICP-QQQ. Obie te techniki należą do technik równoczesnych, umożliwiając pomiar kilkudziesięciu pierwiastków w próbce w czasie kilku minut. Wybór odpowiedniego urządzenia zależy od wymaganych granic oznaczalności i zastosowań. Obie techniki mimo, iż umożliwiają oznaczenia wielopierwiastkowe, to tylko technika ICP-MS lub ICP-QQQ daje możliwość oznaczeń różnych form specjacyjnych, nanocząstek metali czy stosunków izotopowych.

Krokiem milowym w rozwoju technik z zakresu spektroskopii atomowej Agilent są rozwiązania w zakresie oprogramowania, wprowadzające użyteczne dla użytkownika inteligentne narzędzia pomiaru i obróbki danych pomiarowych, a także zwiększające świadomość codziennego użytkownika spektrometrów ICP-OES, ICP-MS i ICP-QQQ. W niniejszym komunikacie przedstawione zostaną najnowocześniejsze rozwiązania i ich zastosowanie w spektrometrach ICP-OES, ICP-MS i ICP-QQQ Agilent Technologies.

Informacje o prelegencie:

Z wykształcenia chemik organik. Dyplom magistra inżyniera uzyskałam na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej w 2004 roku. Promotorem mojej pracy dyplomowej (w zakresie organicznych związków fosforu) był prof. dr hab. Mirosław Soroka. Pracę w zawodzie kontynuowałam w Japonii, na Uniwersytecie Farmaceutycznym w Kioto (Chemia Medyczna). Od 2009 roku wspieram pracowników laboratoriów w zakresie wyposażenia w aparaturę analityczną (techniki oznaczeń pierwiastkowych i przygotowania próbek). Pomagam w doborze odpowiednich narzędzi i koordynuję procesy od przygotowania pomieszczeń po uruchomienie urządzeń.

Streszczenia wykładów 7 marca 2024

STRESZCZENIA POSTERÓW

Fluorescencja multispektralna kropek kwantowych dla rozpoznawania krótkich peptydów o dużym podobieństwie strukturalnym

Patrycja Ciosek-Skibińska¹, Klaudia Głowacz¹, Nina Wezynfeld¹,
Marcin Drozd^{1,2}

¹*Katedra Biotechnologii Medycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska,
Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa; patrycja.ciosek@pw.edu.pl*

²*Centrum Zaawansowanych Materiałów i Technologii Cezamat Politechniki Warszawskiej,
ul. Poleczki 19, 02-822 Warszawa*

Jednym z ważniejszych osiągnięć nanotechnologii są półprzewodnikowe nanomateriały o unikalnych właściwościach fotoluminescencyjnych, czyli kropki kwantowe (QDs, ang. *quantum dots*). Znajdują one zastosowanie m.in. w bioobrazowaniu i w (bio)analityce, w tym jako nanoreceptory chemiczne. Wykorzystanie QDs do detekcji analitów opiera się najczęściej na obserwacji zmiany sygnału fluorescencyjnego pod wpływem oddziaływania z analitem [1], przy czym najczęściej śledzona jest intensywność fluorescencji w maksimum emisji QDs, albo przesunięcie tego maksimum, jako odpowiedź jedynie zerowymiarowa (0D). Nieco rzadziej stosuje się odpowiedź jednowymiarową, czyli całe widmo emisji przy pojedynczej długości fali wzbudzenia (1D) [2]. Uwzględnienie pomiaru multispektralnego, czyli pełnej macierzy wzbudzenia-emisji (ang. *excitation emission matrix*, EEM), znacząco wzbogaca możliwości detekcyjne QDs, nie tylko oferując polepszenie parametrów analitycznych metody, ale także dając wgląd w możliwe mechanizmy oddziaływań analit(y)-QDs [3]. Wymaga jednak wydobywania z widm fluorescencji multispektralnej informacji użytecznych analitycznie za pomocą metod chemometrycznych. Niniejsza praca pokaże zastosowanie fluorescencji multispektralnej kropek kwantowych do rozpoznawania krótkich peptydów o dużym podobieństwie strukturalnym ze względu na zbliżoną sekwencję aminokwasową.

Praca została wykonana w ramach projektu Sonata Bis UMO-2018/30/E/ST4/00481 finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki. Klaudia Głowacz dziękuje za wsparcie finansowe uzyskane w ramach projektu IDUB-PW (program Stypendium Plus).

[1] M. Zabadał, P. Ciosek-Skibińska, *Sensors*, 17 (2019) 3655.

[2] K. Głowacz, M. Drozd, P. Ciosek-Skibińska, *Microchimica Acta*, 188 (2021) 342

[3] K. Głowacz, M. Drozd, W. Tokarska, N. Wezynfeld, P. Ciosek-Skibińska, *Microchimica Acta* 191 (2024) 95

Wykorzystanie CRM do walidacji oznaczeń składników śladowych w herbatach i ziołach techniką ICP-OES

Piotr Dzień, Piotr Rusiniak, Katarzyna Wątor, Ewa Kmieciak

*Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie
Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków*

Znajomość parametrów charakterystycznych technik analitycznych stosowanych w laboratorium jest kluczowe w celu kontroli oraz zapewnienia jakości i potwierdzenia ważności wyników badań. Ważną rolę w walidacji metod analitycznych, a także ocenie poprawności precyzji i niepewności otrzymywanych wyników pełnią certyfikowane materiały referencyjne (CRM). Ze względu na swoją specyfikę, szczególne trudności analityczne towarzyszą badaniom materiałów odniesienia żywności, do których zaliczane są również herbaty i zioła^[1]. Podczas wyznaczania podstawowych parametrów dla tego rodzaju oznaczeń ważną rolę odgrywa nie tylko sam pomiar i zastosowana technika analityczna, ale również właściwe przygotowanie próbek do badań.

Na podstawie badania CRM chińskiej zielonej herbaty (METRANAL® CRM AN-BM02) określono precyzję, odzysk i niepewność oznaczeń występujących w niej mikroskładników (Al, Ba, Cu, Fe, Ni, Pb, Sr i Zn) oraz wybranych makroskładników (Ca, K, Mg i Mn) techniką ICP-OES. W analizowanym materiale zawartość makro- i mikroskładników mieści się w zakresie 1,2 – 2038,1 mg/kg. Próbkę do badań przygotowano z wykorzystaniem mineralizacji mikrofalowej w kwasie azotowym (V). Badanie obejmowało analizę chemiczną roztworów wodnych powstałych w trakcie mineralizacji trzech próbek CRM w trzech seriach badawczych. Dla większości pierwiastków wyznaczony odzysk mieścił się w przedziale 90 – 110%. Dla potasu uzyskano odzysk na poziomie 88%, a dla ołowiu i cynku osiągnął wartość 113 i 114%. Precyzja była gorsza niż 10% jedynie dla Fe, Pb i Zn. Niepewność rozszerzona oznaczeń ($k=2$,) mieści się w przedziale 14 – 40 %, a dla ołowiu przekracza 40%. Główną przyczyną tak wysokiej niepewności była wartość stężeń analitu na granicy oznaczalności techniki badawczej.

[1] Couto, C. de C., Santos, D. G. dos, Oliveira, E. M. M., & Freitas-Silva, O. (2021). Global situation of reference materials to assure coffee, cocoa, and tea quality and safety. In TrAC - Trends in Analytical Chemistry

Ocena zawartości wybranych pierwiastków w winach względem rodzaju i pochodzenia geograficznego

Magdalena Gajek, Aleksandra Pawlaczyk,
Małgorzata Iwona Szynkowska-Jóźwik

Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Politechnika Łódzka, Żeromskiego 116, 90-924

Coroczna produkcja wina na świecie wynosi ponad 250 mln hektolitrow. Z uwagi na ogromną popularność tego trunku i jego obecność często w codziennej diecie wielu konsumentów, istnieje konieczność stałej kontroli zarówno surowców, poszczególnych etapów produkcji jak i samego produktu finalnego przeznaczonego do spożycia. Skład pierwiastkowy wina jest determinowany głównie przez jego pochodzenie geograficzne, co bezpośrednio koreluje ze składem gleby [1]. Przypuszcza się, że aż 86 % zawartości metali w winach można wytłumaczyć składem pierwiastkowym gleby w winnicy. Pozostałe 14 % można przypisać czynnikom, takim jak klimat, praktyki rolnicze, zanieczyszczenie, dojrzałość winogron, techniki produkcji wina itp. [2]. W związku z tym, stężenie niektórych metali jest wykorzystywane do identyfikacji pochodzenia napojów alkoholowych pod kątem ich autentyczności.

W ramach badania przeprowadzono charakterystykę składu pierwiastkowego 180 próbek wina w celu dokonania zróżnicowania analizowanych próbek względem wybranych parametrów (rodzaj oraz kraj pochodzenia). Oznaczono stężenia 27 pierwiastków technikami: ICP-ToF-MS (Ag, B, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Sn, Sr, Te, Tl, U, Zn), ICP-OES (Ca, Fe, K, Mg, Ti). Dodatkowo, określono wartości pH dla każdego z badanych win. Analizowany zestaw próbek składał się z 79 win czerwonych, 75 win białych oraz 26 win różowych, które pochodziły łącznie z 23 krajów.

Wina białe charakteryzowały się najwyższymi stężeniami Ag, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Li, K i Ti, w winach czerwonych odnotowano najwyższe zawartości B, Ba, Cr, Cu, Mn, Sr i Zn. Wina różowe można odróżnić od pozostałych na podstawie najwyższych stężeń Fe i U. Na podstawie uzyskanych wyników badań wina z USA i Australii można z powodzeniem odróżnić od win pochodzących z innych krajów. Stany Zjednoczone słyną z bogatych surowców mineralnych, zwłaszcza rud uranu. Uran jest bardzo łatwo przenoszony z gleby oraz skał i gromadzi się w roślinności oraz w wodzie co powoduje, że wina z winorośli rosnących na takich glebach mają podwyższone wartości tego pierwiastka. Z kolei wina australijskie wyróżniały się znacznie wyższymi zawartościami strontu i manganu. Związane jest to z profilem gleb laterytowych obejmujących większą część Australii. Poza silnie kwaśnym odczynem i intensywnym ceglastym kolorem gleby te charakteryzują się wysokim stężeniem pierwiastków takich jak glin, żelazo, mangan i stront.

Finansowanie z grantu wewnętrznego NR W-3D/FU2N/6/2024 w ramach programu „FU2N – Fundusz Udoskonalania Umiejętności Młodych Naukowców”.

[1] Greenough, J.D. et al, Geology and wine: Regional trace element fingerprinting of Canadian wines. Geosci. Can. 2005, 32, 129–138.

[2] Fabain, M.P. et al, Evaluation of elemental profile coupled to chemometrics to assess the geographical origin of Argentinean wines. Food Chem. 2010, 1, 372–379.

Ocena parametru autentyczności produktów na przykładzie whisky w oparciu o charakterystykę pierwiastkową wspartą wielowymiarową analizą danych

Magdalena Gajek, Aleksandra Pawlaczyk, Elżbieta Maćkiewicz, Jadwiga Albińska, Piotr Wysocki, Małgorzata Iwona Szyrkowska-Jóźwik

Institut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Politechnika Łódzka, Żeromskiego 116, 90-924

Znaczenie miedzi w produkcji whisky jest wiadome od dawna. Jako źródło pochodzenia Cu można wskazać alembik - naczynie destylacyjne dedykowane do produkcji single malt whisky. Metal ten wchodzi w reakcję z destylatem i niejako „wyciąga” z niego niepożądane siarkowe aromaty. Literatura wskazuje, że lotne związki siarki powstające w procesie produkcji whisky w dużym stopniu negatywnie wpływają na jej jakość. Wybrane siarczki alkilowe (DMS, DMDS, DMTS) zostały uznane za markery wieku whisky, ponieważ ich poziom znacznie obniża się wraz z czasem przebywania alkoholu w beczce [1]. Ma to szczególnie istotne znaczenie w kontekście oceny zafałszowań whisky związanych z wiekiem.

W ramach pracy stężenia łącznie 30 pierwiastków zostały oznaczone technikami ICP-QMS (Ag, Al, B, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, Sr, Te, Tl, U i V) oraz ICP-OES (Ca, Fe, K, Mg, P, S, Ti i Zn). Porównanie „profilu pierwiastkowych” badanych próbek alkoholi zostało przeprowadzone w oparciu o wpływ czynników takich jak: rodzaj (single malt i blended) oraz wiek whisky. Parametr autentyczności produktu zweryfikowano w oparciu o analizę 170 whisky autentycznej oraz 35 alkoholi o niezidentyfikowanej tożsamości.

Różnice w stężeniach miedzi, czyli metalu, którego obecność jest bezpośrednio związana z użytym do produkcji alkoholu destylatorem, umożliwiły identyfikację szkockiej whisky ze względu na jej rodzaj (single malt i blended). W toku przeprowadzonych analiz stwierdzono wzajemną relację pomiędzy wiekiem i autentycznością produktów. Znacznie wyższe stężenia dla Mn, P oraz K odnotowano dla próbek oryginalnych, które tradycyjnie były poddane starzeniu w drewnianych beczkach przez okres minimum trzech lat. Można to wiązać ze składem chemicznym drewna, procesem opalania wnętrza drewnianych beczek jak i środków stosowanych do ich impregnacji. Kolejnym pierwiastkiem umożliwiającym identyfikację zafałszowań whisky związanych z jej wiekiem była siarka. Stężenie tego niemetalu dla grupy próbek fałszywych (niepoddanych starzeniu, bądź o zafałszowanym okresie starzenia) było o rząd wielkości wyższe w porównaniu do grupy próbek oryginalnych (poddanych minimum trzyletniemu okresowi dojrzewania). Spadek zawartości siareczków alkilowych wraz z wiekiem jest charakterystycznym zjawiskiem dla alkoholi długo dojrzewających w drewnianych beczkach. Uzyskane wyniki pozwalają wnioskować o wpływie czasu starzenia whisky na poziom fosforu, manganu, potasu oraz siarki w badanym alkoholu. Pierwiastki te można uznać jako markery identyfikujące autentyczność próbek whisky pod kątem wieku.

[1] Wanikawa, A., et al. A Narrative Review of Sulfur Compounds in Whisk(e)y. *Molecules* 2022, 27, 1672.

Zastosowanie analizy chemometrycznej w ocenie poziomów stężeń wybranych kwasów karboksylowych łączonych z mikrobiotą jelitową w chorobie Parkinsona

Paulina Gątarek, Joanna Kałużna-Czaplińska

*Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka,
ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź*

Światowa Organizacja Zdrowia (ang. *World Health Organization*, WHO) wskazuje, że w ciągu ostatnich 25 lat częstość występowania choroby Parkinsona (ang. *Parkinson's disease*, PD) podwoiła się [1]. Diagnoza PD odbywa się jedynie na podstawie pojawiających się objawów motorycznych. Jednak u chorych obserwuje się okres, w którym neurony dopaminergiczne ulegają degeneracji, bez występowania typowych objawów motorycznych. Objawy ruchowe pojawiają się, gdy 60-80% neuronów ulegnie degeneracji. Stąd też konieczność wczesnej neuroprotekcji hamującej postęp degeneracji. Etiologia choroby nie jest znana. Ostatnio wskazuje się dysbiozę mikrobioty jelitowej, która jest zaangażowana w rozwój choroby poprzez oś mikrobiom-jelita-mózg. Zmieniony skład mikrobioty upośledza funkcję bariery jelitowej powodując wzrost jej przepuszczalności wpływając na sygnalizację neuronalną. Dlatego też postuluje się rolę zmian mikrobioty jelitowej jako ważnego elementu rozwoju dysfunkcji neurologicznych prowadzących do neurodegeneracji w PD [2-3].

Celem przeprowadzonych badań była ocena zależności pomiędzy wydalanymi wraz z moczem kwasami karboksylowymi łączonymi z mikrobiotą jelitową (kwas 4-hydroksyfenyloctowy, bursztynowy, 4-hydroksybenzoesowy) i stopniem zaawansowania choroby u osób cierpiących na PD. Do ilościowych oznaczeń metabolitów wykorzystano chromatografię gazową sprzężoną ze spektrometrią mas (GC-MS). W celu określenia, dla których metabolitów obserwowane są statystycznie istotne różnice poziomów stężeń przeprowadzono testy t-studenta oraz Manna-Whitneya, gdzie poziom ufności przyjęto 95% ($p = 0,05$). Zaobserwowano statystycznie istotne różnice w poziomach stężeń metabolitów w grupie osób chorych z łagodnym stopniem zaawansowania choroby w porównaniu do grupy umiarkowanej i zaawansowanej. Przeprowadzono także analizę głównych składowych (ang. *Principal Component Analysis*, PCA), która pozwoliła stwierdzić czy możliwe jest rozróżnienie próbek z grupy badanej PD od próbek z grupy kontrolnej na podstawie różnic w ilości wydalanych metabolitów. Analizę statystyczną wykonano w programie Statistica 13. Proponowane metabolity mogą być wykorzystywane jako potencjalne markery wczesnego stadium PD i przyczynić się do precyzyjnej diagnozy w jej wczesnym stadium.

Praca finansowana w ramach programu „FU2N – Fundusz Udoskonalania Umiejętności Młodych Naukowców” wspierającego doskonałość naukową Politechniki Łódzkiej – grant nr W-3D/FU2N/7/2024.

[1] <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/parkinson-disease>

[2] P. Gątarek, J. Sekulska-Nalewajkon, B. Bobrowska-Korczała, M. Pawełczyk, K. Jastrzębski, A. Głąbiński, J. Kałużna-Czaplińska. *Biomedicines*. (2022), 10, 3005.

[3] S. Fernández-Veledo, J. Vendrell. *Rev Endocr Metab Disord*. (2019), 20, 439-447.

IX KONFERENCJA CHEMOMETRIA I METROLOGIA W ANALITYCE

Zapewnienie optymalnych warunków analitycznych wykrywania meldonium w moczu sportowców dla celów analizy antydopingowej

Krzysztof Grucza¹, Mariola Wicka¹, Aleksandra Drapała¹, Patryk Konarski¹,
Katarzyna Wojtkowiak¹, Paweł Kaliszewski¹, Dorota Kwiatkowska^{1,2}

¹*Polskie Laboratorium Antydopingowe, ul. Księcia Ziemowita 53 bud. 4, 03-885 Warszawa*

²*Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych, Uniwersytet Warszawski,
ul. Żwirki i Wigury 101, 02-093 Warszawa*

Meldonium to substancja wykazująca działanie kardioprotekcyjne i przeciwniedokrwienne [1]. Ze względu na potencjalne korzyści w sporcie, powodujące zwiększenie wydolności organizmu, Światowa Agencja Antydopingowa (ang. WADA) początkowo umieściła ten związek w „Programie Monitorującym” w 2015 roku. Mając na uwadze dużą liczbę próbek, w których zidentyfikowano meldonium, WADA dodała ten związek do grupy S4 (hormony i modulatory metabolizmu) „Listy substancji i metod zabronionych” w 2016 roku [2,3]. Celem pracy było opracowanie optymalnych warunków analizy chromatograficznej oraz ustawień spektrometru mas w analizie wykrywania meldonium w moczu sportowców.

Rozdzielenie badanych analitów prowadzone było z wykorzystaniem systemu wysokosprawnej chromatografii ciekowej (UHPLC), natomiast identyfikację substancji przeprowadzono z wykorzystaniem systemu tandemowej spektrometrii mas (MS/MS) Xevo-TQ-S (WatersTM). Próbkę moczu były przygotowane do analizy instrumentalnej z zastosowaniem tzw. metody „*Dilute and Shoot*”, polegającej jedynie na dodaniu meldonium–D3 jako standardu wewnętrznego i odpowiednim rozcieńczeniu próbek badanych wodą oraz acetonitrylem. Walidację metody przeprowadzono zgodnie m.in. z odpowiednimi dokumentami technicznymi WADA. Z uwagi na krótki czas retencji (RT 1,05 min.) podczas analizy przesiewowej, koniecznym było opracowanie dodatkowej metody chromatograficznej, stosowanej w analizie potwierzeniowej, w celu poprawienia tego parametru. Z kolei, uzyskując jedynie dwa jony potomne do celów identyfikacyjnych, różniących się 1 Da, dodatkowym aspektem było dostosowanie odpowiednich parametrów pracy spektrometru mas, w celu poprawienia rozdzielczości systemu.

[1] Geisendorfer T, Jeitler V, Gmeiner G. Urinary excretion studies of meldonium after multi dose parenteral application. *J Pharm Biomed Anal.* 2018;161:289–95.

[2] Rabin O, Uiba V, Miroschnikova Y, Zabelin M, Samoylov A, et al. Meldonium long-term excretion period and pharmacokinetics in blood and urine of healthy athlete volunteers. *Drug Test Anal.* 2018 (doi: 10.1002/dta.2521).

[3] World Anti-Doping Agency. The Prohibited List 2024. https://www.wada-ama.org/sites/default/files/2023-09/2024list_en_final_22_september_2023.pdf [25.01. 2024]

Badanie trwałości trimerów anionowego surfaktantu w obecności soli metali dwuwartościowych

Anna Jakubowska, Tomasz Kozik

*Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań*

Wiązanie jonów do micel, protein i membran, działanie jonów w kanałach jonowych membran biologicznych, transport jonów przez błony komórkowe – są ciągle przedmiotem intensywnych badań [1,2]. Oddziaływania jonów z innymi cząsteczkami nadal nie są do końca jasne i trudno je przewidzieć, co wynika z faktu, że w wielu procesach biorą udział zarówno kationy jak i aniony obecnego w układzie elektrolitu.

Celem niniejszej pracy było zbadanie trwałości trimerów anionowego surfaktantu, dodecylosiarczanu sodowego (SDS, $C_{12}H_{25}SO_4Na$) w obecności: $BeCl_2$, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$, $Ba(NO_3)_2$, $MnCl_2$, $FeCl_2$, $CuCl_2$, $NiCl_2$, $CoCl_2$, $ZnCl_2$, $CdCl_2$, $Hg(NO_3)_2$, $SnCl_2$, $PbCl_2$. W badanym roztworze stężenie zarówno danej soli jak i SDS wynosiło 10^{-4} mol/dm³.

Przeprowadzono pomiary MS/MS, które wykonano na spektrometrze mas typu Q-ToF z elektrorozpraszaniem jako metodą jonizacji. Przy różnych wartościach energii kolizji, E_c , zbadano rozpad trimerów dodecylosiarczanowych na jony fragmentacyjne. Dla wszystkich metali Me otrzymano zależności intensywności pików mas, I_p , pochodzących od jonów macierzystych, $[Me(DS)_3]^-$, oraz intensywności pików mas, I_f , pochodzących od jonów fragmentacyjnych, DS^- , w funkcji E_c . Następnie, z intensywności tych pików, wyznaczono dla każdego metalu Me, tzw. krzywą przeżycia, czyli zależność $I_p/(I_p + I_f)$ od energii E_c . Podobieństwo przebiegu krzywych przeżycia otrzymanych dla rozkładu trimerów $[Me(DS)_3]^-$ poddano analizie chemometrycznej. Zaprezentowano wyniki otrzymane z analizy PCA.

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że najtrwalsze trimery surfaktantu anionowego są tworzone w obecności kationów Ca^{2+} , a najmniej trwałe trimery powstają w obecności jonów Hg^{2+} . Z kolei na podstawie wykonanej analizy chemometrycznej można wnioskować o grupach podobieństw w oddziaływaniach metali dwuwartościowych z trimerami dodecylosiarczanowymi. Ponadto wykazano, że to szczególnie druga składowa główna odzwierciedla trwałość jonów $[Me(DS)_3]^-$.

Do szerszego wykorzystania wyników prezentowanych badań jest istotne to, że trimer surfaktantu (tj. jon $[Me(DS)_3]^-$) można traktować jako załączek miceli, a z kolei układy micelarne często służą jako modele błon biologicznych.

[1] G. Csire, I. Turi, I. Sóvágó, E. Kárpáti, C. Kállay, Complex formation processes and metal ion catalyzed oxidation of model peptides related to the metal binding site of the human prion protein, *J. Inorg. Biochem.* 203 (2020) 110927.

[2] Shi-Jie Chen, Site-Specific Binding of Non-Site-Specific Ions, *Biophys. J.* 116 (2019) 2237–2239.

IX KONFERENCJA CHEMOMETRIA I METROLOGIA W ANALITYCE

Zastosowanie analiz chemometrycznych i geograficznych systemów informatycznych w ocenie zróżnicowania składu pierwiastkowego próbek gleby miejskiej z centralnej Polski (region łódzki)

Damian Kryszczak, Aleksandra Pawlaczyk, Małgorzata Szczesio, Elżbieta Maćkiewicz, Jadwiga Albińska, Magdalena Gajek, Piotr Wysocki, Małgorzata Iwona Szynkowska-Jóźwik

*Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka,
ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź*

Gleba to zewnętrzna, biologicznie aktywna warstwa skorupy ziemskiej, której głównym podłożem jest skała macierzysta, m.in. determinująca skład gleby. Jednym z największych źródeł metali ciężkich, w tym platynowców (PGM), są emisje pochodzące z pojazdów. Metale te występują naturalnie w bardzo niskich stężeniach. Jednak sytuacja ta ulega zmianie wraz z uwalnianiem PGM z katalizatorów samochodowych. Ścieranie i uszkodzenia powierzchni katalizatora powodują wprowadzenie tych pierwiastków do środowiska, a następnie ich adsorpcję na małych cząstkach pyłu i osadzanie się między innymi wzdłuż dróg. Wchodzą one w kontakt z organizmem człowieka [1,2]. Współczesne badania nad skażeniem gleby metalami ciężkimi i PGM coraz częściej wspierane są poprzez połączenie systemów informacji geograficznej (GIS) z wieloczynnikową analizą chemometryczną. Integracja tych podejść odgrywa kluczową rolę w badaniach dotyczących stopnia skażenia gleby. W wyniku połączenia informacji pochodzących z kilku źródeł, uzyskane wyniki oraz ich odpowiednia interpretacja mogą mieć istotne znaczenie dla rozwoju strategii i polityk mających na celu zapobieganie powszechnemu skażeniu metalami ciężkimi [3].

W niniejszej pracy na podstawie analiz wykonanych następującymi technikami: ICP-OES (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Fe), AAS (Hg, Pt, Pd, Rh) podjęto próbę określenia zmienności poziomów pierwiastków toksycznych wspomagając się analizami wielowymiarowymi oraz przestrzennymi. Zastosowano analizę PCA (STATISTICA ver. 12.5) w celu redukcji liczby zmiennych, eliminacji punktów odstających jak i identyfikacji parametrów odpowiedzialnych za grupowanie próbek. Za pomocą testów nieparametrycznych zweryfikowano statystycznie istotne różnice występujące w stężeniu wybranych pierwiastków, dla których wyniki zaprezentowano w postaci wykresów ramka-wąsy. W pracy porównano możliwości wizualizacji danych oraz dokonano interpretacji przestrzennej oceny wyników stosując System Informacji Geograficznej.

Praca finansowana w ramach programu (FU2N) –Fundusz Udoskonalania Umiejętności Młodych Naukowców – wspierającego działalność naukową Politechniki Łódzkiej (grant NR W-3D/FUN2N/2/2024)

[1] B. Kluge, G. Wessolek, „*Environmental Monitoring and Assessment*” 2011, nr 184.

[2] R. Komendova, „*TrAC Trends in Analytical Chemistry*”, 2020 nr 122.

[3] D. Hou, D. O’Connor, P. Nathanail, L. Tian, Y. Ma, “*Environmental Pollution*” 2017, nr 23.

IX KONFERENCJA CHEMOMETRIA I METROLOGIA W ANALITYCE

Analiza pierwiastkowa wybranych alg morskich

Elżbieta Maćkiewicz, Piotr Wysocki, Magdalena Gajek,
Małgorzata Iwona Szynkowska-Jóźwik

*Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka,
ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź*

W dzisiejszych czasach coraz większą uwagę zwraca się na odpowiednie odżywianie i składniki odżywcze, które mogą wspomagać nasze zdrowie i dobre samopoczucie. Obecnie dużą popularnością cieszy się żywność zwana „superfoods”. Termin ten używany jest nieformalnie w odniesieniu do żywności, dostarczającej organizmowi składników odżywczych w dużych ilościach, która odgrywa ważną rolę w diecie. Są to wszystkie produkty obfitujące w minerały, witaminy, przeciwutleniacze, białka i niezbędne nienasycone kwasy tłuszczowe. Liczne badania wskazują, że żywność typu „superfoods” jest świetną opcją dla poprawy ogólnego stanu zdrowia, pozwala wzmocnić układ odpornościowy, zwiększając produkcję serotoniny i innych hormonów oraz promując sprawne działanie różnych układów ludzkiego ciała [1].

Algi są jednymi z najbogatszych źródeł składników odżywczych na Ziemi. Są doskonałym źródłem białka, błonnika, kwasów tłuszczowych, witamin takich jak witaminy z grupy B, witamina C oraz pierwiastków takich jak jod, żelazo i magnez. Algi wykorzystuje się do leczenia wielu schorzeń, m.in. poprawiają pracę układu immunologicznego. Składniki zawarte w algach, takie jak polisacharydy, przeciwutleniacze i peptydy, mogą wspomagać układ odpornościowy i chronić organizm przed infekcjami. Algi zawierają błonnik, który może wpływać na poprawną perystaltykę jelit, przyspieszać trawienie i zapobiegać zaparciom. Ponadto algi mają działanie antybakteryjne – algi morskie wytwarzają związki o działaniu bakteriobójczym i ich skuteczność jest porównywalna do niektórych antybiotyków. Mają także działanie antyalergiczne ale również potencjalne działanie przeciwnowotworowe [2].

W pracy zbadano bezpieczeństwo spożywania niezwykle popularnych obecnie alg morskich pod kątem ich składu pierwiastkowego. Wśród badanych próbek (14) znalazły się min. spirulina, chlorella, wakame, nori, kombu, agar. Próbkę o masie około 0,15 g zmineralizowano w układzie zamkniętym stosując stężony HNO_3 oraz H_2O_2 (mineralizator UltraWave firmy Milestone), a następnie skład pierwiastkowy badanych próbek przebadano za pomocą spektrometru ICP-OES iCAP 7000 Series (Thermo Fisher Scientific). Dodatkowo w próbkach zmierzono zawartość rtęci całkowitej przy użyciu analizatora MA-3000 (Nippon Instrument Corporation). W badanych próbkach oznaczono zawartość takich pierwiastków jak: Ag, Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Ni, P, Pb, S, Sb, Sn, Sr, Ti oraz Zn.

[1] A. Fernández-Ríos A., J. Laso, D. Hoehn, F.J. Amo-Setién, R. Abajas-Bustillo, C. Ortego, P. Fullana-i-Palmer, A. Bala, L. Batlle-Bayer, M. Balcells, R. Puig, R. Aldaco, M. Margallo, A critical review of superfoods from a holistic nutritional and environmental approach, Journal of Cleaner Production 379 (2022) 134491.

[2] Z. Zdrojewicz, B. Bieżyński, P. Krajewski, Czy warto jeść algi?, Borgis-Medycyna Rodzinna, 1a (2018) 72.

Korelacja metod XRD oraz XRF dla precyzyjnego określenia zawartości barytu w próbkach osadu po testach flotacji

Hubert Makuła, Klaudia Karabela

*Zakład Monitoringu Środowiska
Głównego Instytutu Górniczo-Państwowego Instytutu Badawczego w Katowicach*

Badania metodą XRF umożliwiają bardzo precyzyjne określenie składu chemicznego materiału, natomiast metoda XRD pozwala na identyfikację występujących w nim faz mineralnych. Ich niewątpliwą zaletą jest proste i szybkie przygotowanie próbek do badań, dlatego metody te doskonale sprawdzają się w przypadku analizy dużej ilości próbek. Przykładem wykorzystania w/w metod do badań mogą być próbki osadu z osadnika wód dołowych stanowiącego nieodzowny obiekt dla funkcjonowania kopalni węgla kamiennego. Osad ten w wyniku procesów chemicznych staje się niekiedy źródłem dużej zawartości barytu będącego nośnikiem nuklidów promieniotwórczych [1, 3, 4]. Mineral ten występuje głównie w najdrobniejszych frakcjach osadu i istnieje możliwość jego separacji przez flotację [5, 6], czego efektem jest oczyszczenie osadu z nuklidów promieniotwórczych i wykorzystanie go do produkcji materiałów budowlanych. Skuteczność metody flotacji oparta jest na określeniu odpowiedniej konfiguracji kilku czynników [2], co wymaga przeprowadzenia wielu eksperymentów generujących znaczne ilości próbek badawczych. Korelacja pomiędzy wynikami badań uzyskanymi metodami XRD oraz XRF pozwala na wykorzystanie metody XRD jako narzędzia nie tylko do analizy jakościowej, ale i ilościowej. Dotyczy to określenia zawartości składnika użytecznego w próbkach koncentratu oraz odpadu po testach flotacji. Jednocześnie metoda ta pozwala na wyeliminowanie wykonywania analiz wszystkich próbek dwoma metodami.

[1] Chałupnik, S., Wysocka, M., 2009: Changes of radium concentration in discharge waters from coal mines in Poland as a result of mitigation. *Radioprotection* Vol. 44, No. 5, pp. 813-820.

[2] Drzymala, J., 2009: *Podstawy mineralurgii*. Wrocław. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej

[3] Michalik, B., 2008: NORM impacts on the environment: An approach to complete environmental risk assessment using the example of areas contaminated due to mining activity. *Appl. Radiat. Isot.*, 66, 1661-1665.

[4] Michalik, B., 2011: Radioactive Contamination of Environment Caused by Activity of Underground Mines, Katowice, *Prace Naukowe GIG*, No. 883

[5] Penalzoa, I., Tita, A., McNew, E., Chu, P., 2023, Barite resources, production and recovery using froth flotation: A review, *Minerals Engineering* 203, DOI 108327.

[6] Ren, Z., Yu, F., Gao, H., Chen, Z., Peng, Y. and Liu, L. 2017: Selective separation of fluorite, barite and calcite with valonea extract and sodium fluosilicate as depressants, *Minerals*, Vol. 7, No.24, pp 1-2.

Wpływ materiału warstwy pośredniej na dokładność i precyzję wyników oznaczania potasu w próbkach rzeczywistych za pomocą potasowych elektrod jonoselektywnych ze stałym kontaktem

Klaudia Morawska, Cecylia Wardak, Agata Bystron

Uniwersytet Marii-Curie Skłodowskiej w Lublinie, Katedra Chemii Analitycznej, Wydział Chemii,
Instytut Nauk Chemicznych, Plac Marii Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin

Potas to jeden z niezbędnych makroelementów, który musimy dostarczać naszemu organizmowi. Niedobory tego pierwiastka zwane hipokalemią mogą przyczynić się do chorób układu krwionośnego, pokarmowego, a także prowadzą do porażenia mięśni. Nadmiar potasu również nie jest dobrą oznaką, ponieważ na skutek tejże hiperwitaminozy może dojść do problemów z nerkami, mięśniami oraz sercem [1,2]. Jak podaje WHO odpowiednia dawka potasu dla osoby dorosłej to 3510 mg/dzień [3]. Ważne zatem jest oznaczanie ilości potasu w żywności, aby umożliwić konsumentowi zapewnienie odpowiedniej dobowej dawki tego makroelementu. Najczęściej w tym celu wykorzystuje się metody chromatograficzne, spektroskopowe, a także potencjometryczne.

W potencjometrycznym oznaczeniu potasu jako elektrody wskaźnikowe stosuje się elektrody jonoselektywne (ISEs, ang. ion-selective electrodes) z polimerową membraną zawierającą walinomycynę jako składnik aktywny. W ostatnich latach coraz większą popularnością cieszą się elektrody jonoselektywne ze stałym kontaktem (SCISEs, ang. solid contact ion-selective electrodes). W celu zapewnienia odpowiedniej stabilności wskazań tego typu elektrod w ich konstrukcji stosuje się różne materiały przewodzące, które umieszcza się pomiędzy elektrodą podłożową i membraną jonoselektywną [4]. Na prezentowanym posterze zamieszczone zostaną wyniki oznaczania potasu w próbkach rzeczywistych za pomocą potasowych SCISEs, które różniły się rodzajem zaimplementowanego materiału stałego kontaktu. Jako warstwy pośrednie wykorzystano polimery przewodzące – poli(3-oktylotiofen) (POT) i nanowłókna polianiliny domieszkowane jonami chlorkowymi (PANINFs-Cl), a także nanocząstki tlenku miedzi (CuONPs). Badano również ISE niemodyfikowaną, bez warstwy pośredniej stałego kontaktu, która pełniła funkcję elektrody kontrolnej. Za pomocą tak przygotowanych elektrod wyznaczono zawartość potasu w wodzie mineralnej oraz w soku pomidorowym z wykorzystaniem metody dodatku wzorca. Określono w jakim stopniu stabilność elektrod związana z m.in. rodzajem warstwy pośredniej wpływa na dokładność i precyzję wyników pomiaru. Wyniki oznaczeń potencjometrycznych porównano z wynikami uzyskanymi metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej oraz z danymi producenta.

[1] E. Kardalas, S. Paschou, P. Anagnostis, G. Muscogiuri, G. Siasos, A. Vryonidou, Hypokalemia: a clinical uptake, *Endocrine Connections*, 2018, 7, 135-146

[2] E. Emektar, Acute hyperkalemia in adults, *Turkish Journal of Emergency Medicine*, 2023, 23(2), 75-81

[3] WHO, Guideline: potassium intakes for adults and children, 2012

[4] C. Wardak, K. Morawska, K. Pietrzak, New Materials Used for the Development of Anion-Selective Electrodes – A review, *Materials*, 2023, 16(17), 5779

IX KONFERENCJA CHEMOMETRIA I METROLOGIA W ANALITYCE

Zastosowanie metod wielowymiarowych w ocenie różnic w składzie pierwiastkowym wkładów tytoniowych przed i po ich użyciu w zależności od producenta

Aleksandra Pawlaczyk, Maja Kolasa, Małgorzata Iwona Szynkowska-Jóźwik

*Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka,
ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź*

Obecnie na rynku powstaje coraz więcej zamienników w stosunku do klasycznych papierosów, które nasilają problem związany z uzależnieniem od nikotyny u coraz szerszej grupy ludzi. Alternatywne wyroby tytoniowe tj. wkłady tytoniowe do podgrzewaczy cieszą się dużym zainteresowaniem użytkowników z uwagi na odmienny sposób wprowadzenia nikotyny, brak uciążliwego zapachu i popiołu. W trakcie użytkowania tytoń jest podgrzewany, generując przy tym parę, która wprowadzana jest do płuc. Przeciętny okres podgrzewania jednego wkładu tytoniowego wynosi średnio od 3 do 5 minut, w zależności od modelu urządzenia oraz od sposobu palenia przez użytkownika. Wkłady na bazie zmielonych na proszek liści tytoniu i innych składników, formowanych w arkusze, nadal zawierają nikotynę i substancje szkodliwe dla zdrowia, dlatego ich palenie wciąż stanowi zagrożenie dla zdrowia palacza [1-2].

W ramach niniejszej pracy skupiono uwagę na ocenie różnic w składzie pierwiastkowym wkładów tytoniowych względem różnych producentów. Dodatkowym aspektem było porównanie poziomów wybranych pierwiastków w poszczególnych elementach wkładów tytoniowych (ustniki, tytonie) w zależności od stopnia ich użycia. Na etapie interpretacji uzyskanych wyników posłużono się zarówno testami statystycznymi jak i analizami wielowymiarowymi, których przydatność zweryfikowano w badaniach porównawczych w odniesieniu do parametru jakim był producent a także zużycie. Badania przeprowadzono na 118 próbkach wkładów do pogrzewaczy (ustnikach i tytoniach) pochodzących od dwóch producentów, w których oznaczono stężenie wybranych pierwiastków (m.in. Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Ni, P, Pb, S, Sr, Zn) techniką optycznej spektroskopii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej po uprzednim rozkładzie próbek w mieszaninie stężonego kwasu azotowego i perhydrofluorku z udziałem energii mikrofalowej. Poprawność zastosowanej procedury oceniono w oparciu o wyniki analiz certyfikowanych materiałów odniesienia liści tytoni (*Polish Virginia Tobacco Leaves INCT-PTVL-6* oraz *Oriental Basma Tobacco Leaves INCT-OBTL-5*). W przypadku próbek nieużytych jak i użytych tytoni i ustników rzut przypadków na płaszczyznę dowiódł jednoznacznego podziału obiektów względem marki. Ponadto, analiza PCA wskazywała na rozdzielenie badanych próbek w odniesieniu do parametru jakim był stopień ich użycia. Uzyskane dane ilościowe, wsparte analizą chemometryczną pozwoliły na wnioskowanie w zakresie stopnia bezpieczeństwa użytkowania wkładów tytoniowych danego producenta.

[1] Musharraf, S.G., Shoaib, M., Siddiqui, A.J. et al. *Chemistry Central Journal* 6, 56 (2012) 1-12.

[2] Pinto E, Cruz M, Ramos P, Santos A, Almeida A. *J Hazard Mater*, 325 (2017) 31-35.

IX KONFERENCJA CHEMOMETRIA I METROLOGIA W ANALITYCE

Statystyka i chemometria w analizie wybranych produktów spożywczych

Aleksandra Pawlaczyk, Jadwiga Albińska,
Małgorzata Iwona Szynkowska-Jóźwik

*Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka,
ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź*

Globalizacja gospodarcza oraz szybko rozwijający się światowy handel żywnością zapewniły konsumentom niespotykaną dotąd różnorodność produktów spożywczych na rynku. Jednocześnie liczne przypadki wykrytych zatruc oraz zafałszowań znacznie podniosły świadomość konsumentów w zakresie jakości i autentyczności kupowanej i spożywanej przez nich żywności. W Europie pochodzenie geograficzne jest jednym z głównych czynników wpływających na autentyczność żywności. Produkty wysokiej jakości posiadające oznaczenia dotyczące pochodzenia, cechujące się specjalną metodą wytwarzania bądź związane z określonym sposobem hodowli osiągają wyższe ceny detaliczne i przynoszą producentom większe korzyści finansowe. Istnieje zatem uzasadniona potrzeba ochrony takich produktów przed możliwymi oszustwami, tym bardziej, że produkcja podrabianej żywności i nielegalny handel są zjawiskami wszechobecnymi. Uwierzytelnianie żywności bazuje na analizie cech mierzalnych, pozwalających rozróżnić produkty różnego pochodzenia. W związku z tym rośnie zapotrzebowanie na niezawodne metody analityczne, które dadzą jednoznaczną odpowiedź na temat autentyczności produktów. W miarę udoskonalania technologii i wzrostu czułości technik możliwe staje się wykonywanie pomiarów dla coraz szerszego spektrum oznaczanych zmiennych również dzięki polepszeniu granic wykrywalności. Metody analityczne niejednokrotnie wspomagane są analizami wielowymiarowymi i testami statystycznymi dzięki którym dokonywana jest redukcja złożonych zbiorów danych czy ustalane jest podobieństwo między rozpatrywanymi grupami obiektów [1].

Celem niniejszych badań była ocena zróżnicowania składu pierwiastkowego wybranych produktów żywnościowych dostępnych na polskim rynku w aspekcie weryfikacji ich autentyczności przy wykorzystaniu testów statystycznych i metod chemometrycznych. Badania przeprowadzono na przykładzie grupy jednoskładnikowych przypraw sypkich oraz ich mieszanek jak i próbek ryżu: dzikiego, białego, brązowego. Poziom wybranych pierwiastków w badanych próbkach po procesie rozkładu na mokro w zamkniętym układzie ciśnieniowym zmierzono przy pomocy technik: optycznej spektroskopii emisyjnej z plazmą indukcyjnie sprzężoną oraz atomowej spektroskopii absorpcyjnej. Poprawność zastosowanej procedury oceniono w oparciu o wyniki analiz certyfikowanych materiałów odniesienia *Rice Flour NIST 1568c*, *Peach Leaves SRM 1547*, *Spinach Leaves NIST 1570a* oraz *Black Pepper TBK001RM*. Uzyskane rezultaty dowiodły, że informacje dotyczące składu pierwiastkowego w połączeniu z analizą wielowymiarową można traktować jako obiecujące narzędzie analityczne do klasyfikacji produktów żywnościowych ze względu m.in. na ich rodzaj czy pochodzenie.

[1] Danezis G.P., Tsagkaris A.S., Bruslic V., Georgiou C.A., *Current Opinion in Food Science* 10 (2016) 22-31.

Walidacja metody oznaczania siarki w benzynie i oleju napędowym z zastosowaniem mikrokulometrii oksydacyjnej

Rafał Piechowski¹, Małgorzata Mieszkowska²,
Paweł Bukrejewski², Zofia Kowalewska¹

¹Wydział Budownictwa, Mechaniki i Petrochemii, Politechnika Warszawska,
ul. Łukasiewicza 17, 09-400 Płock

²Centrum Badawczo – Rozwojowe ORLEN S.A., ul. Łukasiewicza 35, 09-411 Płock

Do śladowych zanieczyszczeń produktów naftowych należą związki siarki. Dopuszczalna zawartość siarki w benzynie i oleju napędowym na terenie Unii Europejskiej wynosi 10 mg/kg [1-3]. Celem niniejszej pracy była walidacja metody oznaczania siarki w benzynie i oleju napędowym techniką mikrokulometrii oksydacyjnej [4]. Według tej metody próbka po wstrzyknięciu do aparatu ulega spalaniu w strumieniu tlenu w temperaturze 1000 °C. Powstały SO₂ reaguje z jonami I₃⁻ rozpuszczonymi w elektrolicie. Obniżenie stężenia jonów I₃⁻ uruchamia miareczkowanie kulometryczne, a jony I₃⁻ są odtwarzane na anodzie platynowej. Proces trwa do momentu, gdy stężenie I₃⁻ wróci do stanu sprzed pojawienia się SO₂.

Scharakteryzowano krzywą kalibracyjną w zakresie do 50 mg/kg (siarczek di-n-butyłu jako wzorzec siarki; ksylen jako rozpuszczalnik), wyznaczono granice wykrywalności i oznaczalności (odpowiednio 0.3 i 0.9 mg/kg). Precyzja została oceniona na podstawie porównania rozstępów wyników analiz z granicami powtarzalności obliczonymi według normy ASTM D3120-08(14) [4] oraz granicą powtarzalności wyznaczoną eksperymentalnie. Dokładność oceniono poprzez badania certyfikowanego materiału odniesienia (siarczek di-n-butyłu w oleju mineralnym) oraz porównanie wyników analiz kilku próbek z wynikami uzyskanymi innymi technikami analitycznymi (rentgenowska spektrometria fluorescencyjna z dyspersją fali oraz fluorescencja w nadfiolecie). Uzyskano satysfakcjonujące wyniki zarówno z punktu widzenia jakości benzyny [2] i oleju napędowego [3], jak i wymagań dla badanej metody [4].

Zaletą metody mikrokulometrii oksydacyjnej w porównaniu z rentgenowską spektrometrią fluorescencyjną z dyspersją fali i spektrometrią fluorescencyjną w ultrafiolecie [5] jest bardzo dobra wykrywalność i precyzja na poziomie stężeń rzędu kilku mg/kg (zwłaszcza w przypadku badań olejów napędowych), a także możliwość analizy bez kalibracji. Wadą tej metody jest toksyczność stosowanego azydku sodu, a także konieczność częstej wymiany elektrolitu, która warunkuje uzyskanie stabilnej linii bazowej.

[1] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2023/2413z dnia 18 października 2023 r. zmieniająca Dyrektywę (UE) 2018/2001, Rozporządzenie (UE) 2018/1999 i Dyrektywę 98/70/WE w odniesieniu do promowania energii ze źródeł odnawialnych oraz uchylająca Dyrektywę Rady (UE) 2015/652.

[2] PN-EN 228+A1:2017-06 „Paliwa do pojazdów samochodowych - Benzyna bezołowiowa - Wymagania i metody badań”.

[3] PN-EN 590:2022-08 „Paliwa do pojazdów samochodowych - Oleje napędowe - Wymagania i metody badań”.

[4] ASTM D 3120-08(2019) – „Standardowa metoda badania śladowych ilości siarki w lekkich ciekłych węglowodorach ropopochodnych metodą mikrokulometrii oksydacyjnej.”

[5] Z. Kowalewska, H. Laskowska, Comparison and critical evaluation of analytical performance of wavelength dispersive X-ray fluorescence and ultraviolet fluorescence for sulfur determination in modern automotive fuels, biofuels and biocomponents, Energy and Fuels, 26 (2012) 6843-6853.

Analiza HS-SPME-GC-MS profilu lotnych związków organicznych propolisu

Katarzyna Pokajewicz¹, Ibtissem Ben Hammouda¹, Radosław Balwierz¹,
Anna Kurek², Piotr P. Wieczorek¹

¹*Instytut Chemii, Uniwersytet Opolski, ul. Oleska 48, 45-052 Opole*

²*Wydział Nauk Farmaceutycznych, Śląski Uniwersytet Medyczny,
ul. Jagiellońska 4, 41-200 Sosnowiec*

W niniejszym projekcie zbadano profil lotnych związków organicznych w pięciu różnych próbkach propolisu różnego pochodzenia (Polska, Turcja, Rumunia, Urugwaj i Australia) oraz komercyjnego ekstraktu propolisu. Profil lotnych związków badanych próbek został zbadany za pomocą HS-SPME-GC-MS. Zidentyfikowano ponad 170 różnych składników lotnych, reprezentujących różne klasy związków organicznych, z czego 27 było wspólnych dla wszystkich badanych próbek. Do związków tych zaliczały się m. in. benzaldehyd, sulkaton, p-cymen, alkohol fenyloetylowy, kamfora, α -kopaen, cis-kalamenen i różne izomery eudesmolu.

Dominującą substancją lotną w propolisie polskim, tureckim i rumuńskim był kwas benzoesowy, występujący w profilu substancji lotnych w na poziomach odpowiednio 25,1%, 10,6% i 31%. Dodatkowo, próbki te zawierały alkohol benzylowy na poziomie 4,4–9,4% i benzaldehyd na poziomie 2,4–5,9%. W przeciwieństwie do tego, profil związków lotnych propolisu z Australii i Urugwaju albo nie zawierał kwasu benzoesowego i jego pochodnych, albo charakteryzował się ich niższym poziomem. α -pinen był jednym z głównych lotnych związków występujących w profilu lotnym Urugwaju (28,9%) i australijskiego propolisu (12,1%), przy czym temu ostatniemu towarzyszył α -kopaen w ilości 12,92%. Te i inne różnice w profile lotnym wskazują na różnice w składzie propolisu z Eurazji i innych kontynentów.

Profil lotny komercyjnego etanolowego ekstraktu z propolisu urugwajskiego korelował z profilem propolisu z Urugwaju, choć zaobserwowano pewne różnice. Oprócz etanolu, rozpuszczalnika ekstraktu, dominującą substancją lotną w ekstrakcie był ester etylowy kwasu hydrocynamonowego, który występował w ilościach śladowych w surowym propolisie.

IX KONFERENCJA CHEMOMETRIA I METROLOGIA W ANALITYCE

Badanie zafalszowań w komercyjnych olejkach lawendowych

Katarzyna Pokajewicz, Darya Lamaka, Piotr P. Wieczorek

Institut Chemii, Uniwersytet Opolski, ul. Oleska 48, 45-052 Opole

Falszowanie olejków eterycznych to nieetyczna praktyka, wpływająca negatywnie zarówno na konsumentów, jak i uczciwych dostawców. Pomimo powszechnej świadomości tego problemu, istnieje niewielka liczba badań naukowych i rynkowych dotyczących tego zjawiska. Celem niniejszego badania było zbadanie zafalszowań komercyjnych olejków eterycznych z lawendy wąskolistnej *Lavandula angustifolia*. Zakupiono 55 różnych próbek olejków od różnych sprzedawców detalicznych. Następnie scharakteryzowano olejki przy użyciu GC-FID i GC-MS, w tym zbadano profil chromatograficzny wg ISO oraz Ph. Eur., profil chiralny oraz dokonano oznaczeń ilościowych z wykorzystaniem wzorca wewnętrznego wg metody Cacheta [1].

Spośród 51 olejków sprzedawanych jako olejek z prawdziwej lawendy *Lavandula angustifolia*, 51% uznano za autentyczne, 6% było zafalszowanych olejkami lawandynowymi, 14% było zafalszowanych syntetykami, a ponad 29% zarówno olejkami lawandynowymi, jak i syntetycznymi substancjami. Produkty podrabiane były średnio tańsze od oryginalnych, ze średnimi cenami wynoszącymi odpowiednio 0,45 i 1,19 EUR za mL. Niemniej jednak, droższe produkty także bywały fałszowane.

Głównymi zidentyfikowanymi syntetycznymi adulterantami okazały się być syntetyczny linalol, syntetyczny octan linalilu, octan 3,5,5-trimetyloheksylu, octan α -terpinyli i glikol dipropylenowy. Profile chromatograficzne GC badanych olejków były zasadniczo zgodne z wynikami ilościowymi, jedynie 4 z 55 badanych próbek okazały się być rozcieńczone, czego nie było widać w standardowym profilu chromatograficznym wg ISO i Ph. Eur.

Niektóre produkty charakteryzowały się składem mocno odbiegającym od naturalnego, co sugerowało, że są to sztuczne mieszanki, niebędące naturalnymi olejkami eterycznymi roślin z rodzaju *Lavandula*. Analizy wielowymiarowe wykazały różnice pomiędzy olejkami fałszowanymi syntetykami i całkowicie naturalnymi (zarówno lawendowymi i lawandynowymi). W przypadku tych naturalnych można było wyróżnić grupy dla prawdziwej lawendy i lawandyny, jak też całkowicie odróżnić grupę olejków adulterowanych od prawdziwych.

[1] Cachet T. et al. IOFI recommended practice for the use of predicted relative-response factors for the rapid quantification of volatile flavouring compounds by GC-FID. *Flavour Fragr. J.* 31, 191–194 (2016).

Zastosowanie metod chemometrycznych w badaniach pozostałości organicznych z ceramiki pradziejowej

Angelina Rosiak, Joanna Kałużna-Czaplińska

*Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka,
Żeromskiego 116, 90-924 Łódź*

Badania ceramiki pradziejowej to interdyscyplinarne badania archeologiczne, które obejmują analizę składu chemicznego, technik produkcji, form i zdobnictwa, a także funkcji wszelkich przedmiotów glinianych będących materialnym dziedzictwem dawnych społeczności. W ramach tych badań prowadzone są chromatograficzne analizy pozostałości organicznych zachowanych w naczyniach ceramicznych [1, 2]. Wyniki analiz pozwalają na określenie źródeł pochodzenia pozostałości, a co za tym idzie odtworzenie diety społeczności pradziejowych. Najczęściej analizy skupiają się na oznaczeniach składu frakcji lipidowych, głównie zaś kwasów tłuszczowych. Jednak wyciąganie wniosków o pochodzeniu badanych pozostałości organicznych wyłącznie na podstawie obecności i zawartości poszczególnych kwasów nie jest miarodajne. Większość kwasów występuje zarówno w materiałach roślinnych, jak i zwierzęcych, a ich ilości mogą ulegać zmianom wraz z upływem czasu. W związku z tym, naukowcy poszukują alternatywnych metod interpretacji wyników analiz chromatograficznych [2]. Jednym z podejść jest analiza proporcji wybranych kwasów tłuszczowych, ponieważ wykazano, że proporcje kwasów mogą pozostawać stabilne w czasie.

Celem prezentowanych badań było ocena możliwości zastosowania programu PAST 4.16c [3] do analiz statystycznych dużych zbiorów wyników oznaczeń kwasów tłuszczowych w ceramice pradziejowej. Program PAST jest przeznaczony szczególnie do analiz związanych z badaniami archeologicznymi i co ważne jest bezpłatny i nadal rozwijany. Prezentowane analizy wykonano w oparciu o wyliczone proporcje wybranych kwasów tłuszczowych [2]. Przeprowadzono m.in. analizę skupień metodą Warda i analizę głównych składowych (PCA). Wyodrębniono grupy podobnych próbek, zidentyfikowano najważniejsze podobieństwa, co w dalszych rozważaniach w połączeniu z wiedzą archeologiczną pozwoliło na wnioskowanie o przydatności testowanego oprogramowania.

[1] Lisowska E., Rosiak A., Sady-Bugajska A., Kałużna-Czaplińska J. Functionality of early medieval roasters studied using archaeobotany and chromatography: preliminary studies, *Heritage Science*, 2022, 10(1), 55.

[2] Rosiak A., Kałużna-Czaplińska J., Gątarek P. Analytical Interpretation of Organic Residues from Ceramics as a Source of Knowledge About Our Ancestors, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 2020, 50 (3), 189-195.

[3] Hammer Ø., Harper D.A.T., Ryan P.D. PAST: Paleontological statistics software package for education and data analysis. *Palaeontologia Electronica*, 2001, 4(1): 9pp.

IX KONFERENCJA CHEMOMETRIA I METROLOGIA W ANALITYCE

Badanie bioprzyswajalności wybranych metali istotnych fizjologicznie z ziół po symulacji procesu trawienia metodą *in vitro*

Sylwia Sajkowska¹, Barbara Leśniewska², Justyna Moskwa³, Katarzyna Socha³

¹*Szkoła Doktorska Nauk Ścisłych i Przyrodniczych, Uniwersytet w Białymstoku, ul. K. Ciołkowskiego 1K, 15-245 Białystok, Polska*

²*Wydział Chemii, Uniwersytet w Białymstoku, ul. K. Ciołkowskiego 1K, 15-245 Białystok, Polska*

³*Wydział Farmaceutyczny z Oddziałem Medycyny Laboratoryjnej, Uniwersytet Medyczny w Białymstoku, ul. Mickiewicza 2D, 15-222 Białystok, Polska*

Bioprzyswajalność można zdefiniować jako ilość składnika, który w wyniku uwalniania z matrycy żywieniowej, staje się dostępny do wchłaniania przez warstwę nabłonkową przewodu pokarmowego. Badania nad bioprzyswajalnością dostarczają informacji na temat zawartości pierwiastków dostępnych i potencjalnie wchłanianych przez organizm ludzki oraz pomagają wskazać, czy dany pokarm może wywierać korzystne działanie na organizm. Określanie bioprzyswajalności żywności odbywa się w oparciu o wykorzystanie metod *in vivo* (badania na zwierzętach lub ludziach), *ex vivo* (bazujące na wykorzystaniu narządów żołądkowo-jelitowych zwierząt) i *in vitro* (sztuczne układy żołądkowo-jelitowe) [1,2].

W niniejszej pracy wyznaczono bioprzyswajalność pierwiastków istotnych fizjologicznie (Mn, Fe, Cu, Zn) z bazylii, mięty pieprzowej oraz rozmarynu występujących w różnych postaciach (roślina zielona, liofilizowana, suszona oraz suplement diety) po symulacji procesu trawienia w warunkach *in vitro* z wykorzystaniem modelu dynamicznego. Badania przeprowadzono w warunkach symulujących procesy zachodzące w układzie pokarmowym człowieka przy użyciu sztucznego jelita cienkiego oraz enzymów trawiennych (pepsyny, pankreatyny, soli żółciowych) odpowiadających za rozkład białek, cukrów i lipidów. Oznaczenia całkowitej zawartości metali w roślinach oraz we frakcjach uzyskanych po trawieniu enzymatycznym zostały przeprowadzone techniką spektrometrii mas z jonizacją w plazmie sprzężonej indukcyjnie (ICP-MS). Opracowana metoda oznaczania pierwiastków została poddana procesowi walidacji i wyznaczono parametry walidacyjne, takie jak: precyzja, powtarzalność, granica wykrywalności i oznaczalności pierwiastków oraz dokładność. W celu porównania bioprzyswajalności pierwiastków z różnych postaci ziół zastosowano metody statystyczne.

Praca naukowa została dofinansowana ze środków budżetu państwa w ramach programu Ministra Edukacji i Nauki pod nazwą „Nauka dla Społeczeństwa” nr projektu NdS/548575/2022/2022 kwota dofinansowania 431 250,00 zł, całkowita wartość projektu 431 250,00 zł

- [1] C. Dima, E. Assadpour, S. Dima, S.M. Jafari (2020) Bioavailability and bioaccessibility of food bioactive compounds; overview and assessment by *in vitro* methods. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* 19(6): 2862-2884.
[2] D. I. Santos, J. M. A. Saraiva, A. A. Vicente (2019) Methods for determining bioavailability and bioaccessibility of bioactive compounds and nutrients. [W:] F.J. Barba, J.M.A. Saraiva, G. Cravotto, J.M. Lorenzo (red.). *Innovative Thermal and Non-Thermal Processing, Bioaccessibility and Bioavailability of Nutrients and Bioactive Compounds*. Woodhead Publishing, Sawston, 23-54.

Walidacja procedury oznaczania 13 pierwiastków w ziołach

Adam Sajnog¹, Elwira Koko¹, Dariusz Kayzer², Danuta Barańkiewicz¹

¹*Zakład Analizy Śladowej, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań*

²*Katedra Metod Matematycznych i Statystycznych, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, ul. Wojska Polskiego 28, 60-637 Poznań*

Zioła są źródłem mikroelementów, witamin, białek i innych prozdrowotnych związków, takich jak przeciwutleniacze, polifenole, karotenoidy, flawonoidy czy terpenoidy. Szybka urbanizacja i rosnąca produkcja rolna i przemysłowa często prowadzą do zanieczyszczenia gleb i wód. W związku z tym toksyczne i potencjalnie rakotwórcze pierwiastki (np. Pb, Cd, As, Ni, Cr) są absorbowane przez rośliny uprawiane na skażonych obszarach. Zgodnie z europejską legislacją farmaceutyczną zioła nie są lekami, lecz suplementami diety, a przepisy bezpieczeństwa farmaceutyków nie mają do nich zastosowania. Światowa Organizacja Zdrowia zaproponowała strategię na lata 2014–2023 w celu uregulowania praktyk i produktów związanych z ziołami [1].

Celem badań było oznaczenie pierwiastków, zarówno toksycznych jak i fizjologicznych, w korzeniach ziół pochodzących z Chin techniką ICP-MS oraz ocena wielowymiarowych danych za pomocą narzędzi chemometrycznych: analizy regresji wielorakiej i analizy zmiennych kanonicznych (CVA) z efektami interakcji. Opracowano procedurę analityczną, która obejmowała przygotowanie i mineralizację ziół, kalibrację, walidację i analizę ilościową za pomocą ICP-MS. Procedura analityczna została zwalidowana, a spójność pomiarowa wyniku pomiaru została ustanowiona dzięki zastosowaniu certyfikowanych materiałów odniesienia (CRM) dopasowanych matrycowo [2].

Zioła zostały zakupione w dwóch partiach w odstępie roku, aby zweryfikować zmienność zawartości pierwiastków w czasie. Maksymalne dopuszczalne stężenie wg. WHO dla Cd ($0,3 \text{ mg kg}^{-1}$) zostało przekroczone w 7 korzeniach, co stanowi 13% wszystkich próbek, natomiast stężenie Pb (10 mg kg^{-1}) nie zostało przekroczone w żadnej próbce. Analiza regresji wielorakiej ujawniła istotne zależności pomiędzy pierwiastkami, w tym m.in. Mg z Sr; V z Pb, As i Ba, Mn z Pb. Analiza CVA wykazała, że wnioskowanie statystyczne nie powinno opierać się wyłącznie na rodzaju zioła lub partii towaru ze względu na potencjalne efekty interakcji między tymi dwiema zmiennymi, które mogą być źródłem zmienności zawartości pierwiastków [3]. Ponadto, CVA pozwoliło na ocenę wielkości różnic między dwiema partiami ziół, biorąc pod uwagę każdy oznaczany pierwiastek, i wykazało, że w przypadku niektórych ziół różnice były znacznie wyraźniejsze niż w innych.

Badania zostały sfinansowane przez: Projekt nr POWR.03.02.00-00-I020/17 w ramach Programu Operacyjnego Wiedza Edukacja Rozwój osi priorytetowej III i Narodowe Centrum Nauki. Projekt NCN Opus nr 2017/25/B/ST4/00374.

[1] WHO Traditional Medicine Strategy. 2014–2023. World Health Organization, 2013.

[2] A. Sajnog, E. Koko, D. Kayzer, D. Barańkiewicz, *Scientific Reports* 11 (2021) 20683.

[3] D. Kayzer, *Biometrical Letters* 56 (2019) 89–104.

IX KONFERENCJA CHEMOMETRIA I METROLOGIA W ANALITYCE

Wpływ rehabilitacji kardiologicznej na stężenie manganu i molibdenu w moczu u pacjentów po przebytych ostrym zespole wieńcowym- The CARDIO-REH randomised study

Katarzyna Skrypnik¹, Damian Skrypnik², Dawid Woszczyk³, Damla Selvan¹, Rui Azevedo⁴, Agostinho Almiro de Almeida⁵, Joanna Suliburska¹

¹*Katedra Żywienia Człowieka i Dietetyki; Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu; ul. Wojska Polskiego 31, 60-624 Poznań, Polska*

²*Katedra i Zakład Leczenia Otyłości, Zaburzeń Metabolicznych oraz Dietetyki Klinicznej; Uniwersytet Medyczny w Poznaniu; ul. Szamarzewskiego 84;60-569 Poznań, Polska*

³*Studenckie Koło Naukowe Medycyny Stylu Życia; Uniwersytet Medyczny w Poznaniu; ul. Szamarzewskiego 84;60-569 Poznań, Polska*

⁴*LAQV/REQUIMTE, Department of Chemical Sciences, Faculty of Pharmacy, University of Porto, 4050-313 Porto, Portugal*

⁵*LAQV/REQUIMTE, Department of Applied Chemistry, Faculty of Pharmacy, University of Porto. Rua de Jorge Viterbo Ferreira 228, 4050-313 Porto, Portugal*

Pacjenci po przebytych ostrym zespole wieńcowym (OZW) cechują się większym wydalaniem manganu (Mn) z moczem niż osoby zdrowe [1]. U pacjentów po zawale serca obserwuje się wzrost stężenia molibdenu (Mo) we krwi [2]. Celem badania było określenie wpływu rehabilitacji kardiologicznej na stężenie Mn i Mo w moczu u pacjentów po OZW.

Do badania włączono 70 pacjentów po OZW, których przydzielono do grupy badanej A (n=35) lub grupy kontrolnej B (n=35). Do grupy A włączono chorych, którzy przebyli OZW w okresie od 2 do 9 tygodni przed zakwalifikowaniem do badania. Pacjentów tych poddano próbie wysiłkowej, a następnie dwutygodniowej rehabilitacji kardiologicznej. Do grupy B włączono pacjentów, którzy przebyli OZW w terminie nie krótszym niż 9 tygodni przed zakwalifikowaniem do badania, ale nie przeszli jeszcze rehabilitacji kardiologicznej. U pacjentów z grupy A przed rehabilitacją oraz po jej zakończeniu, a u pacjentów z grupy B jednorazowo, przeprowadzono pomiary antropometryczne, analizę składu ciała, pomiar ciśnienia tętniczego i tętna oraz pobrano próbkę moczu. W próbkach moczu oznaczono stężenie Mn i Mo metodą spektrometrii mas sprzężoną z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (inductively coupled plasma mass spectrometry; ICP-MS).

W grupie A nie wykazano różnic w stężeniu Mn i Mo w moczu między próbkami pobranymi przed, a próbkami pobranymi po rehabilitacji (Mn p=0,329; Mo p=0,959). Natomiast stężenie Mn w moczu w grupie A było istotnie wyższe, niż stężenie Mn w moczu w grupie B, zarówno przed (p=0,036), jak i po (p=0,010) rehabilitacji kardiologicznej.

Rehabilitacja kardiologiczna u pacjentów po OZW nie wpływa na stężenie Mn i Mo w moczu. U pacjentów po OZW wraz z upływem czasu spada stężenie Mn w moczu.

Finansowanie: Grant Sonata-17 nr 2021/43/D/NZ7/00660; Narodowe Centrum Nauki, Polska; kierownik: Damian Skrypnik. ClinicalTrials.gov ID: NCT03935438.

[1] Hassan Imran Afridi i wsp. Biol Trace Elem Res 142, 259–273 (2011).

[2] AlaaAbass Abadi i wsp. International Journal of Current Research10(4):67534–67536 (2018).

Wpływ suplementacji *Lactobacillus plantarum* na zawartość miedzi w wątrobie u szczurów na diecie wysokotłuszczowej deficytowej w żelazo

Katarzyna Skrypnik¹, Agnieszka Olejnik-Schmidt², Iskandar Azmy Harahap¹,
Marcin Schmidt², Joanna Suliburska¹

¹Katedra Żywienia Człowieka i Dietetyki; Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu,
ul. Wojska Polskiego 31, 60-624 Poznań

²Katedra Biotechnologii i Mikrobiologii Żywności; Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu,
ul. Wojska Polskiego 48, 60-627 Poznań

Probiotyki mogą wpływać korzystnie na metabolizm miedzi (Cu) [1]. Dieta wysokotłuszczowa i niedoborowa w żelazo (Fe) są związane z zaburzeniami w metabolizmie Cu [2,3]. Celem badania była ocena wpływu suplementacji *Lactobacillus plantarum* na zawartość Cu w wątrobie u szczurów na diecie wysokotłuszczowej deficytowej w Fe.

Badanie przeprowadzone na 32 szczurach- samicach rasy Wistar, składało się z dwóch etapów po 8 tygodni każdy. W 1. etapie szczury przydzielono do trzech grup i karmiono dietą: grupa C (n=8) – standardową AIN93-M; grupa HF (n=8) – wysokotłuszczową; grupa HFDEF (n=16) – wysokotłuszczową deficytową w żelazo. W 2. etapie szczury z grupy C i HF kontynuowały dotychczasową dietę, natomiast szczury z grupy HFDEF podzielono na dwie grupy i karmiono dietą: wysokotłuszczową deficytową w żelazo – grupa HFDEF (n=8) lub wysokotłuszczową deficytową w żelazo z dodatku bakterii probiotycznych *L. plantarum* w dawce dobowej 5×10^9 CFU – HFDEF_{Lp} (n=8). Pobrano próbki wątroby oraz surowicy. Próbki wątroby poddano mineralizacji z użyciem 65% kwasu azotowego (suprapur, Merck, Kenilworth, NJ, USA) w mineralizatorze mikrofalowym (Speedwave Xpert, Berghof, Eningen, Niemcy). W próbkach tych oznaczono zawartość Cu metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu (AAS-3, Carl Zeiss, Jena, Niemcy) przy długości fali 324.8 nm. W próbkach surowicy wykonano oznaczenie stężenia wybranych parametrów biochemicznych. Zgoda Komisji Etycznej w Poznaniu (nr 57/2019).

Zawartość Cu w wątrobie w grupach HFDEF i HFDEF_{Lp} była wyższa w porównaniu do grupy C; natomiast w grupie HFDEF_{Lp} była wyższa w porównaniu do grupy HF. W całej populacji zawartość Cu w wątrobie korelowała ujemnie ze stężeniem we krwi ferrytyny i cholesterolu całkowitego, a dodatkowo ze stężeniem ferroportyny.

Dieta wysokotłuszczowa deficytowa w żelazo zwiększa gromadzenie Cu w wątrobie u szczurów, niezależnie od suplementacji *L. plantarum*, natomiast deficyt żelaza w diecie wraz z suplementacją *L. plantarum* zwiększa gromadzenie Cu w wątrobie u szczurów karmionych dietą wysokotłuszczową.

Finansowanie projektu badawczego: Grant Preludium-17 nr 2019/33/N/NZ9/00699; Narodowe Centrum Nauki, Polska; kierownik: Katarzyna Skrypnik.

[1] Pengya Feng i wsp. NPJ Biofilms Microbiomes 2022;8(1):63

[2] Heffern, M. C. i wsp. Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 2016, 113 (50), 14219–14224

[3] Xiaoyu Wang i wsp. J Nutr. 2018;148(8):1244-1252

Wykorzystanie mikroskopii w podczerwieni w analizie materiału biologicznego

Paweł Sroga, Renata Wietecha-Posłuszny

Pracownia Chemii Sądowej, Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński w Krakowie

Mikroskopia w podczerwieni jest istotnym narzędziem analitycznym, które łączy w sobie dwie techniki. Pierwszą z nich jest konwencjonalna mikroskopia optyczna, a drugą jest spektroskopia w podczerwieni (*ang. FTIR – Fourier Transform Infrared Spectroscopy*). Połączenie tych dwóch metod pozwala na identyfikację i charakterystykę materiału aż do tzw. poziomu mikroskopowego. FTIR w połączeniu z mikroskopem zwiększa czułość i rozdzielczość tej techniki, ze względu na możliwość analizy małych obszarów (rozmiarów) próbki. Metoda ta ma ogromne zastosowanie w medycynie, petrochemii, katalizie oraz kryminalistyce [1]. W przypadku chemii sądowej, wykorzystuje się ją do analizy śladów linii papilarnych, włókien czy też dokumentów [2].

Celem przeprowadzonych badań było wykorzystanie mikroskopii w podczerwieni oraz ocena jej potencjału w analizie różnych śladów plam krwawych pozostawionych na tkaninach bawełnianych. W badaniach wykorzystano krew ludzką oraz zwierzęcą. W badaniach wykorzystano Mikroskop Nicolet iN10. Ślady zostały przygotowane poprzez naniesienie plam próbki materiału biologicznego na tkaninę i suszenie według ustalonej wcześniej procedury: 4 różne poziomy temperatury suszenia (20 °C, 30 °C, 40 °C, 50 °C), 7 kolorów tkanin bawełnianych oraz czas suszenia od 0 do 200 minut po nakropieniu plamy. W przypadku krwi zwierzęcej, sprawdzano czy zastosowanie mikroskopii w podczerwieni pozwoli ujawnić istotne różnice między krwią ludzką, a zwierzęcą, ponadto pomiędzy krwią zwierzęcą np. lek. Dla próbek zebrano mapy widm w podczerwieni w trybie refleksji oraz osłabionego całkowitego odbicia (*ang. ATR – attenuated total reflectance*). Wyniki zostały opracowane wykorzystując analizę głównych składowych (*ang. PCA – principal component analysis*), dzięki której pogrupowano dane próbki krwi, zależnie od temperatury suszenia, czasu przechowywania, pochodzenia krwi, czy w przypadku krwi zwierzęcej – rodzaju ksenobiotyku. Otrzymane wyniki są wstępne i w przyszłości mogą zostać wykorzystane w analizach skryningowych śladów próbek biologicznych.

[1] Bai, Yuan-Yuan, Ling-Ping Xiao, and Run-Cang Sun. "Efficient hydrolyzation of cellulose in ionic liquid by novel sulfonated biomass-based catalysts." *Cellulose* 21 (2014): 2327-2336.

[2] Obinna, Ezenwali Moses. "Physicochemical properties of human hair using Fourier transform infra-red (FTIR) and scanning electron microscope (SEM)." *ASEAN Journal for Science and Engineering in Materials* 1.2 (2022): 71-74.

[3] Fadlelmoula, Ahmed, et al. "Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy to analyse human blood over the last 20 years: a review towards lab-on-a-chip devices." *Micromachines* 13.2 (2022): 187.

[4] Lin, Hancheng, et al. "Estimation of the age of human bloodstains under the simulated indoor and outdoor crime scene conditions by ATR-FTIR spectroscopy." *Scientific reports* 7.1 (2017): 13254.

IX KONFERENCJA CHEMOMETRIA I METROLOGIA W ANALITYCE

Znaczenie porównań międzylaboratoryjnych w opracowaniu oficjalnej metody oznaczania zawartości laktozy w produktach bezlaktozowych i z obniżoną zawartością laktozy

Mariusz Śliwiński, Magdalena Baniewska

*Institut Innowacji Przemysłu Mleczarskiego Sp. z o.o., Centrum Badawczo-Rozwojowe,
ul. Kormoranów 1, 11-700 Mrągowo*

AOAC – Association of Official Analytical Chemists (obecnie AOAC International) zostało założone w 1884 r. w USA, a w 1887 r. zaczęło publikować metody analizy dla mleczarstwa. W 1970 roku AOAC, ISO i IDF podpisały umowę o współpracy, co stanowiło pierwszy duży krok w kierunku globalnej harmonizacji metod analitycznych dla sektora mleczarskiego. AOAC skupia środowisko akademickie, przemysł i władze w celu ustanowienia standardowych metod analizy, które zapewnią bezpieczeństwo i integralność żywności i innych produktów wpływających na zdrowie publiczne na całym świecie. Metody zatwierdzane przez AOAC International przechodzą rygorystyczną i systematyczną analizę naukową, w celu zapewnienia ich wiarygodności. Mogą być one stosowane przez agencje regulacyjne, przemysł, organizacje i laboratoria badawcze oraz instytucje akademickie. W procesie zatwierdzania metod analitycznych istotną rolę odgrywają porównania międzylaboratoryjne (ang. collaborative study, CS). Głównym ich celem jest wyznaczenie dwóch istotnych parametrów precyzji metody analitycznej: powtarzalności i odtwarzalności. Są one realizowane przez laboratoria eksperckie i stanowią praktyczny sprawdzian adekwatności metody pomiarowej [1].

Laboratorium Badawcze Instytutu Innowacji Przemysłu Mleczarskiego uczestniczyło w projekcie zorganizowanym przez AOAC International, którego celem była walidacja nowej metody analitycznej – Official Method of AnalysisSM do oznaczania zawartości laktozy w produktach bezlaktozowych oraz o obniżonej zawartości laktozy. W jednym z etapów projektu zorganizowanego przez AOAC International przeprowadzono porównania międzylaboratoryjne, których celem było m.in. wyznaczenie parametrów precyzji (powtarzalności oraz odtwarzalności) metody analitycznej. W rezultacie projektu przeprowadzonego przez AOAC International stwierdzono, że metoda enzymatyczna oznaczania zawartości laktozy K-LOLAC Megazyme spełnia wymagania dotyczące powtarzalności i odtwarzalności określone przez AOAC i została zarekomendowana jako oficjalna metoda (AOAC Official MethodSM 2020.08) oznaczania zawartości laktozy w mleku bezlaktozowym i o obniżonej zawartości laktozy, produktach mlecznych oraz produktach zawierających składniki mleczne [2].

[1] Evers J., History and State-of-the-Art of Standardization and Harmonization of International Dairy Analytics. eFOOD-Lab international 2, 2018, 13-16.

[2] Ivory R., Mangan D., McCleary B.V., Lactose Concentration in Low-Lactose and Lactose-Free Milk, Milk Products, and Products Containing Dairy Ingredients by High Sensitivity Enzymatic Method (K-LOLAC), Collaborative Study: Final Action 2020.08. Journal of AOAC INTERNATIONAL, 2022, 1-8.

IX KONFERENCJA CHEMOMETRIA I METROLOGIA W ANALITYCE

Zastosowanie materiałów odniesienia w badaniach jakości wody.

Katarzyna Wawrzonek^{1,2}, Katarzyna Wątor¹, Karolina Kozińska¹, Ewa Kmieciak¹

¹*Akredytowane Laboratorium Hydrogeochemiczne, Katedra Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej,
Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska,
Akademia Górniczo-Hutnicza im. S. Staszica w Krakowie, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków*

²*Wodociągi Chrzanowskie Sp. z o.o., ul. Jagiellońska 8, 32-500 Chrzanów*

Jakość pomiarów analitycznych odgrywa kluczową rolę w ocenie wiarygodności wyników. Laboratoria dbają o tę jakość poprzez wprowadzenie systemów zarządzania. Ważnym elementem jest w nich zastosowanie materiałów odniesienia (CRM i RM) w trakcie wykonywania badań [1]. Są one wykorzystywane podczas walidacji metod, szacowania niepewności, w badaniach biegłości, kalibracji wyposażenia, monitorowania kompetencji analityków i dla zapewnienia spójności pomiarowej. Obowiązek włączania substancji wzorcowych do badań pojawia się w wielu dziedzinach funkcjonowania społeczeństw, nie tylko w nauce, także w tzw. obszarach regulowanych prawnie, gdzie od wyników pomiaru zależy podejmowanie istotnych decyzji [2].

Dla materiałów odniesienia zdefiniowano wiele wymagań. Powinny być one m.in. jak najbardziej zbliżone do próbek rzeczywistych, zarówno pod względem zakresu stężeń jak i pochodzenia matrycy, stabilne i jednorodne. Na laboratorium spoczywa odpowiedzialność za wybór odpowiednich wzorców. W przedstawianych badaniach materiałów odniesienia dla wody sprawdzano zgodność wyników otrzymanych przez akredytowane laboratoria z certyfikatami producentów, w różnych technikach analitycznych (fizyko-chemicznych, miareczkowych, spektrofotometrycznych, absorpcyjnej spektrometrii masowej, optycznej spektrometrii emisyjnej). Wykazano wysoką zbieżność deklarowanych stężeń z danymi empirycznymi, zarówno dla matryc naturalnych jak i sztucznych.

Projekt finansowany z programu Doktorat wdrożeniowy VI edycja Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

[1] The selection and use of reference materials. EA-4/14 INF:2003

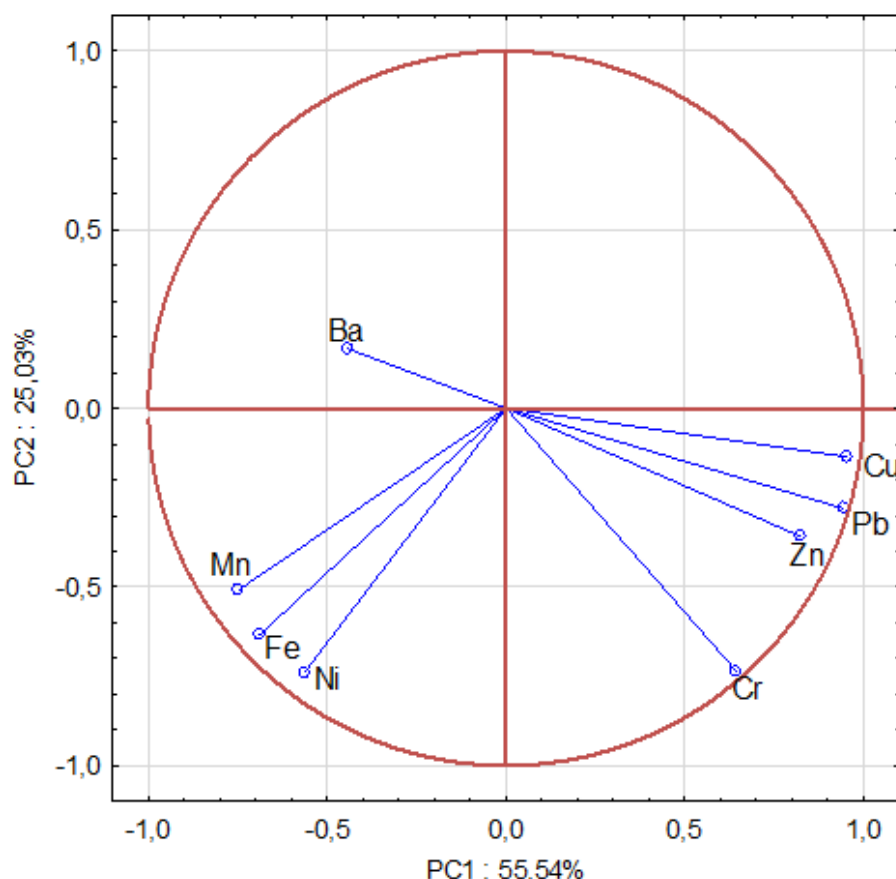
[2] Chemical water monitoring under the Water Framework Directive with Certified Reference Materials. Trends In Analytical Chemistry, vol. 36, 2012

Analiza chemometryczna w ocenie zanieczyszczenia gleb

Kinga Wieczorek, Milena Rychlińska, Jakub Kubicki, Anna Turek

Politechnika Łódzka, Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, 90-924 Łódź, ul. Żeromskiego 116

Celem pracy była ocena możliwości zastosowania metod chemometrycznych do identyfikacji źródeł zanieczyszczenia gleb. Próbki pobierano ze stanowisk zlokalizowanych na terenach o zróżnicowanym sposobie użytkowania. Gleby roztwarzano w mineralizatorze mikrofalowym metodą „na mokro” (Multiwave 3000, prod. Anton Paar). Całkowitą zawartość baru, chromu, cynku, kadmu, manganu, miedzi, niklu, ołowiu i żelaza oznaczono metodami atomowej spektrometrii absorpcyjnej FAAS (ContrAA 300, prod. Analytik Jena) i atomowej spektrometrii emisyjnej ICP-OES (PlasmaQuant PQ 9000 Elite, prod. Analytik Jena). Na podstawie otrzymanych wyników oceniono stopień zanieczyszczenia badanych gleb oraz wykonano analizę chemometryczną (PCA, CA). Pozwoliło to zidentyfikować najważniejsze źródła zanieczyszczeń.



Rys.1. Rzut zmiennych na płaszczyznę głównych składowych (PC1, PC2).

IX KONFERENCJA CHEMOMETRIA I METROLOGIA W ANALITYCE

Rola Okręgowego Urzędu Miar w Poznaniu w zapewnieniu spójności pomiarowej w laboratoriach chemicznych

J. Wiśniewska, R. Danielewski, M. Królikiewicz, W. Ludwiczak

Okręgowy Urząd Miar w Poznaniu, ul. Krakowska 19, 61-893 Poznań

Pomiary chemiczne dotyczą prawie każdego aspektu naszego życia m.in. jakości powietrza, gleby, wody, żywności. Stanowią podstawę do podejmowania decyzji w ekonomii, polityce, ochronie środowiska, ochronie zdrowia, handlu, wymiarze sprawiedliwości, sporcie. W przemyśle pomiary chemiczne odgrywają istotną rolę w rozwoju procesów technologicznych i produktów. Nieodzownym założeniem przy każdym pomiarze jest istnienie opisu wielkości, która ma być zmierzona, procedury pomiarowej oraz wywzorcowanego przyrządu pomiarowego. Dla uzyskiwania wiarygodnych wyników pomiarów jest potrzeba zapewnienia spójności pomiarowej rozumianej jako nieprzerwany łańcuch porównań wskazań przyrządu pomiarowego lub wielkości odtwarzanej przez wzorzec pomiarowy z międzynarodowym lub państwowym wzorcem pomiarowym, przy czym wszystkie porównania w tym łańcuchu mają określoną i udokumentowaną niepewność pomiarową. Spójność pomiarowa jest ważnym zagadnieniem porównywalności wyników pomiarów zarówno w skali kraju, jak i w skali międzynarodowej.

Na rzecz zapewnienia spójności pomiarowej wyników pomiarów Okręgowy Urząd Miar w Poznaniu wykonuje wzorcowania przyrządów i wzorców pomiarowych, które wykorzystywane są w pomiarach chemicznych, w szczególności:

- wag nieautomatycznych, wzorców masy i odważników klasy dokładności F_1 , F_2 , M_1 odnosząc wyniki wzorcowania do państwowego wzorca pomiarowego masy odtwarzanego przez prototyp kilograma utrzymywanego w GUM;
- rotametrów do gazów (przyrządów do pomiaru strumienia objętości przepływającego gazu) gdzie wyniki wzorcowania odniesione są do wzorca pomiarowego objętości przepływu i strumienia objętości gazu, państwowego wzorca jednostki miary temperatury, wzorca pomiarowego ciśnienia, państwowego wzorca jednostek miar czasu i częstotliwości utrzymywanych w GUM;
- spektrofotometrów poprzez zastosowanie filtrów wzorcowych stanowiących odniesienie do utrzymywanego w GUM wzorca pierwotnego jednostki miary widmowego współczynnika przepuszczenia i gęstości optycznej widmowego współczynnika przepuszczenia, dwuwiązkowego spektrofotometru CARY 5000;
- konduktometrów z zastosowaniem rezystora dekadowego odnosząc wyniki pomiarów do utrzymywanego w GUM państwowego wzorca jednostki miary rezystancji;
- pH-metrów przy zastosowaniu metody elektrycznej (symulatora pH) odnosząc wyniki wzorcowania do utrzymywanego w GUM państwowego wzorca jednostki miary napięcia elektrycznego stałego;
- sekundomierzy, gdzie wyniki wzorcowania odniesione są do utrzymywanego w GUM państwowego wzorca jednostek miar czasu i częstotliwości;
- termometrów z użyciem pieca kalibracyjnego odnoszącego wyniki pomiarów do utrzymywanego w GUM wzorca jednostki miary temperatury poprzez zastosowanie czujnika SPRT;

Mając na uwadze to, że pomiary chemiczne wykorzystywane są w prawie każdej dziedzinie gospodarki i mają wpływ na jakość życia społeczeństwa, istotnym elementem jest dbałość o wiarygodne i porównywalne wyniki pomiarów poprzez zapewnienie spójności pomiarowej, stosowanie wywzorcowanego wyposażenia pomiarowego, procedurę pomiarową oraz kompetentny personel realizujący pomiary.

Walidacja metody woltamperometrycznej do oznaczania galu(III) w kierunku dokładnej i niezawodnej analizy próbek rzeczywistych

Edyta Wlazłowska, Małgorzata Grabarczyk

*Katedra Chemii Analitycznej, Instytut Nauk Chemicznych, Wydział Chemii,
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, pl. M. Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin*

Gal jest metalem ciężkim, a nadmierne narażenie na niego może prowadzić do toksycznego wpływu na rośliny, zwierzęta i mikroorganizmy. Wysoki poziom galu w środowisku stanowi również zagrożenie dla zdrowia ludzkiego. Gal może z czasem gromadzić się w organizmie i potencjalnie powodować problemy zdrowotne, takie jak zaburzenia oddechowe, żołądkowo-jelitowe, czy neurotoksyczność. Metal ten jest chętnie wykorzystywany w przemyśle elektronicznym i półprzewodnikach. Niewłaściwe usuwanie odpadów zawierających gal z tych gałęzi przemysłu może prowadzić do zanieczyszczenia zbiorników wodnych i gleby. Dlatego konieczne jest monitorowanie i kontrolowanie poziomu galu w środowisku [1,2]. Często stosowanymi metodami do oznaczania galu w środowisku są metody elektrochemiczne, w tym anodowa woltamperometria strippingowa.

Została zaproponowana anodowa woltamperometryczna procedura pozwalająca na oznaczanie galu na poziomie $\mu\text{g L}^{-1}$. Do wykonania pomiarów jako elektrodę pracującą wybrano stałą mikroelektrodę bizmutową, co wykluczyło konieczność korzystania z elektrod opartych na toksycznej rtęci. W proponowanej procedurze gal był gromadzony na elektrodzie pracującej poprzez redukcję do postaci metalicznej. Następnie przeprowadzono drugi etap, mający na celu rejestrację woltamperogramu. Podczas tego etapu metaliczny gal ulegał utlenieniu, co generowało pik na woltamperogramie. Ten pik stanowił podstawę do ilościowej analizy zawartości Ga(III) w badanej próbce. Zoptymalizowana procedura pozwoliła na sporządzenie krzywej kalibracyjnej, której liniowość była w zakresie od $1.39 \mu\text{g L}^{-1}$ do $139 \mu\text{g L}^{-1}$. Metoda wykazała doskonałą liniowość w badanym zakresie stężeń, ze współczynnikiem korelacji wynoszącym 0,993. Opracowaną procedurę zastosowano do oznaczania galu w próbkach rzeczywistych, takich jak woda z rzeki Bystrzyca, woda wodociągowa oraz w certyfikowanych materiałach odniesienia, takich jak woda powierzchniowa SPS-SW2 i ścieki SPS-WW1, po wcześniejszym wzbogaceniu jonami Ga(III). Otrzymane wartości odzysku mieściły się w zakresie od 92.4 do 105.5%, przy względnym odchyleniu standardowym w zakresie od 3.2 do 6.4%. Te wyniki potwierdzają poprawność zaproponowanej metody i jednoznacznie świadczą o jej przydatności do oznaczania Ga(III) w próbkach wód środowiskowych [3].

[1] C.R. Chitambar, Int. J. Environ. Res. Public Health, 2010, 7, 2337–2361.

[2] S. Pysarevska, L. Dubenska, Chem. Met. Alloy, 2018, 11, 34-41.

[3] M. Grabarczyk, E. Wlazłowska, Membranes, 2022, 12, 1267.

Klasyfikacja jabłek według odmiany i świeżości na podstawie widm w zakresie bliskiej podczerwieni

Katarzyna Włodarska, Katarzyna Pawlak-Lemańska, Ewa Sikorska

*Katedra Technologii i Analizy Instrumentalnej, Instytut Nauk o Jakości,
Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu, al. Niepodległości 10, 61-875 Poznań*

Spektroskopia w zakresie bliskiej podczerwieni (NIR) jest obecnie najczęściej stosowaną techniką spektroskopową w analityce żywności. Widmo NIR dostarcza informacji o składzie i właściwościach fizycznych próbki. Ze względu na ograniczoną selektywność i nakładanie się pasm pochodzących od różnych składników, do analizy widm konieczne jest wykorzystanie metod chemometrycznych. Pomiar widm NIR w połączeniu z chemometrią stosowane są do oceny parametrów jakościowych owoców oraz monitorowania zmian zachodzących podczas przechowywania [1].

Celem badań było zastosowanie spektroskopii NIR i chemometrii do monitorowania jakości jabłek podczas krótkotrwałego przechowywania. Do badań wybrano jabłka czterech odmian: Gala Royal ($n = 65$), Ligol ($n = 34$), Empire ($n = 35$) oraz Lobo ($n = 37$). Widma NIR każdej próbki mierzono z zastosowaniem spektrofotometru FT NIR bezpośrednio po zbiorze (T_0) oraz po 14 dniach przechowywania (T_{14}) w temperaturze 10°C . Do klasyfikacji jabłek wykorzystano analizę dyskryminacyjną metodą cząstkowych najmniejszych kwadratów (PLS-DA). Jakość modeli oceniono na podstawie obliczonej czułości, specyficzności oraz błędu klasyfikacji. Do identyfikacji zakresów widm NIR, które znacząco różnicują jabłka świeże i przechowywane wykorzystano analizę zmiennych znaczących dla projekcji (VIP). Model klasyfikacyjny różnicujący jabłka według odmiany charakteryzował się wysoką zdolnością klasyfikacyjną (błąd klasyfikacji poniżej 1% dla każdej klasy). Dla modelu rozróżniającego jabłka świeże i przechowywane błąd klasyfikacji wynosił 12,7%. Na podstawie analizy zmiennych znaczących VIP wykazano, że zakresy widma NIR, które istotnie wpływają na klasyfikację jabłek względem ich świeżości odpowiadają głównie pasmom absorpcji wody. Uzyskane wyniki wskazują, że spektroskopia NIR w połączeniu z wielowymiarową analizą danych stanowi obiecujące narzędzie do monitorowania utraty jakości świeżych jabłek podczas krótkotrwałego przechowywania.

Praca powstała w wyniku realizacji projektu badawczego nr 2016/23/B/NZ9/03591 finansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki.

[1] Zhang, B., Zhang, M., Shen, M., Li, H., Zhang, Z., Zhang, H., Zhou, Z., Ren, X., Ding, Y., Xing, L., & Zhao, J. (2021). Quality monitoring method for apples of different maturity under long-term cold storage. *Infrared Physics & Technology*, 112, 103580.

IX KONFERENCJA CHEMOMETRIA I METROLOGIA W ANALITYCE

Badanie izomerów substancji dopingujących – możliwość ich rozdzielania w moczu ludzkim metodą LC-MS/MS

Katarzyna Wojtkowiak¹, Aleksandra Drapała¹, Krzysztof Grucza¹,
Mariola Wicka¹, Patryk Konarski¹, Magda Bedecka¹, Danuta Stańczyk¹,
Dorota Kwiatkowska^{1,2}

¹ *Polskie Laboratorium Antydopingowe, ul. Ks. Ziemowita 53 bud.4, 03-885 Warszawa*

² *Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych, Uniwersytet Warszawski,
ul. Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warszawa*

Ponad połowę preparatów medycznych dostępnych na rynku farmaceutycznym stanowią substancje chiralne. W większości przypadków tylko jeden z enancjomerów jest substancją czynną farmakologicznie, np. enancjomer (+) ibuprofenu działa przeciwzapalnie podczas gdy jego enancjomer (-) jest związkiem nieaktywnym. Innym przykładem jest penicylina, której enancjomer (+) ma działanie przeciwreumatyczne, natomiast enancjomer (-) jest silnie toksyczny [1]. Podobną sytuację obserwujemy w przypadku części związków uwzględnionych w „Liście Substancji i Metod Zabronionych” Światowej Agencji Antydopingowej (WADA). Izomery posiadają m.in. formoterol i salbutamol (należące do leków o działaniu rozszerzającym oskrzela) czy klenbuterol (zaliczany do sympatykomimetyków, czyli leków stymulujących współczulny układ nerwowy) [2].

Celem zaprezentowanych badań było opracowanie metody analitycznej umożliwiającej rozdzielanie i oznaczenie izomerów chiralnych formoterolu, salbutamolu oraz klenbuterolu z zastosowaniem układu chromatografii cieczowej sprzężonej ze spektrometrią mas. Badane związki rozdzielono za pomocą kolumny Astec Chirobiotic T2. Pomiary wykonane zostały za pomocą tandemowego spektrometru mas pracującego w trybie monitorowania wielu reakcji. Zaproponowana metoda okazała się skuteczna w rozdzielaniu enancjomerów badanych związków.

Możliwość określenia zawartości poszczególnych enancjomerów pozwala z jednej strony na dokładniejsze oszacowanie stężenia aktywnej formy substancji zabronionej. Z drugiej, może zostać wykorzystana podczas procesu wyjaśniającego (różnice w proporcji izomerów mogą wskazywać na świadome lub potencjalnie nieświadome spożycie substancji, bądź wskazywać drogę przyjęcia substancji).

Badania zrealizowano w ramach projektu nr 2021.0418/1575/UDOT/DS./14/AMW finansowanego ze środków Ministerstwa Kultury, Dziedzictwa Narodowego i Sportu.

[1] Reddy I., Mehvar R. Chirality in drug design and development. E-book, 2004.

[2] The Wada Prohibited List 2023, www.wada-ama.org.

[3] Velasco-Bejarano B., Bautista J., Noguez M.O., Camacho E., Rodriguez M.E., Rodriguez L. Resolution of R(-) and S(+) – enantiomers of clenbuterol in pharmaceutical preparations and black-market products using liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Drug. Test. Analysis* 2017, 9, 1738-1743.

IX KONFERENCJA CHEMOMETRIA I METROLOGIA W ANALITYCE

Zastosowanie spektroskopii w podczerwieni oraz metod chemometrycznych w analizie laminatów do żywności

Krzysztof Wójcicki, Joanna Jurga

Instytut Nauk o Jakości, Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu

Opakowanie jest to wyrób bezzwrotny, wykonany z dowolnie wybranego materiału, charakteryzuje się odpowiednią konstrukcją. Jego zadaniem jest zabezpieczyć produkt przed uszkodzeniem, otoczeniem, zanieczyszczeniami jak i chronić otoczenie przed negatywnym wpływem zapakowanego produktu. Pośród opakowań wyróżniamy laminaty, które składają się z warstw surowców połączonych ze sobą, dając możliwość dostosowania cech użytkowych do zapakowanego produktu, transportu oraz klienta. Zastosowanie laminatów do żywności w pakowaniu produktów spożywczych jest to powszechny sposób ochrony produktu. Z racji na panujące trendy ekologiczne na sklepowych półkach można spotkać opakowania stworzone z coraz to innych rodzajów tworzywa sztucznego.

Techniki spektroskopowe wraz z analizą chemometryczną stanowią ciekawą alternatywne dla tradycyjnych oznaczeń chemicznych charakteryzujących surowce użyte w trakcie produkcji oraz ocenę jakościową gotowego laminatu. Celem badań była analiza laminatów do żywności za pomocą spektroskopii w podczerwieni. Na podstawie uzyskanych wyników badań oraz obserwacji dokonanych podczas wykonywania pomiarów można stwierdzić, że badania w spektroskopii w podczerwieni (IR) bardzo dobrze sprawdzają się do identyfikacji surowców. Folie polietylenowe, zarówno PE jak i MDO PE dają taki sam kształt widma, a sposób ich wytwarzania nie ma wpływu na wygląd pasm, jedynie na ich zastosowanie podczas produkcji. Tak samo jest w przypadku folii propylenowych z wyjątkiem OPP, różnica jednak może wynikać z innego rodzaju mieszanki lub dodatku który został zastosowany przez dostawcę. Widma zastosowanego systemu klejowego ulegają zmianie w zależności od podłoża. Porównywanie widm może się odbyć tylko kiedy pomiar został wykonany na tym samym podłożu, ponieważ dany system klejowy ulega związaniu (reaguje z surowcem). Analiza uzyskanych widm pozwala na stwierdzenie, że następuje zanik grup NCO w czasie, który świadczy o prawidłowym usieciowaniu kleju.

Zastosowana analiza regresji PLS wykorzystana została do korelacji widm z czasem sieciowania kleju oraz jego stężeniem. Otrzymane modele kalibracyjne charakteryzowały się dobrymi parametrami co pozwoliło stwierdzić, że możliwe jest stworzenie modelu umożliwiającego monitorowanie etapu sieciowania kleju oraz jego stężenia w mieszaninie.

IX KONFERENCJA CHEMOMETRIA I METROLOGIA W ANALITYCE

Ocena ilości wybranych pierwiastków uwolnionych do roztworu 0,9% NaCl z materiałów stomatologicznych wsparta wielowymiarową analizą danych

P. Wysocki¹, J. Nowak², A. Pawlaczyk¹, E. Maćkiewicz¹, J. Albińska¹,
M. Gajek¹, K. Sokołowski³, J. Sokołowski⁴, Z. Kowalewska⁵,
M.I. Szynkowska-Jóźwik¹

¹*Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka,
Żeromskiego 116, 90-924 Łódź*

²*Uczelniane Laboratorium Badań Materiałowych Uniwersytetu Medycznego w Łodzi,
Pomorska 251, 92-213 Łódź*

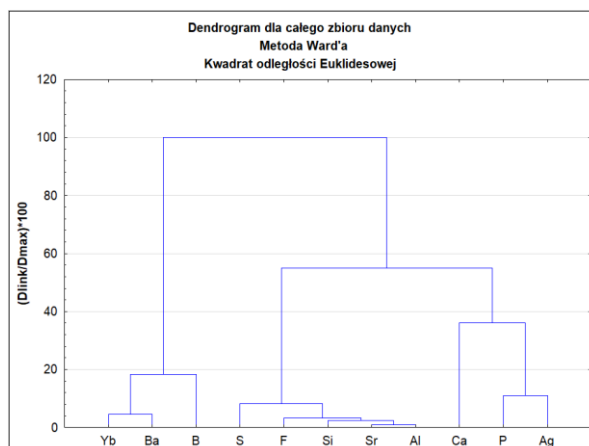
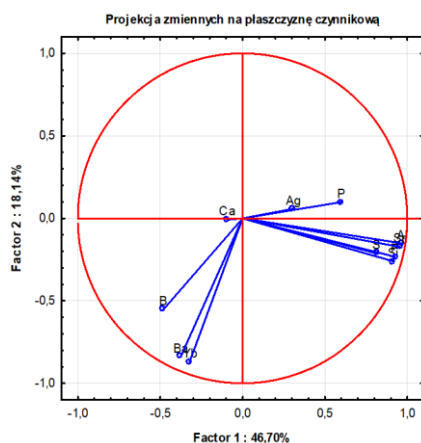
³*Zakład Stomatologii Zachowawczej Katedry Stomatologii Odtwórczej,
Uniwersytet Medyczny w Łodzi, Pomorska 251, 92-213 Łódź*

⁴*Zakład Stomatologii Ogólnej Katedry Stomatologii Odtwórczej,
Uniwersytet Medyczny w Łodzi, Pomorska 251, 92-213 Łódź*

⁵*Wydział Budownictwa, Mechaniki i Petrochemii, Politechnika Warszawska,
Łukasiewicza 17, 09-400 Płock*

Praca dotyczy oceny materiałów stosowanych jako wypełnienia w stomatologii pod kątem ilości wybranych do analizy pierwiastków uwolnionych do roztworów 0,9% NaCl w temperaturze 37 °C po 1, 3, 5, 7, 30 i 90 dniach. Pod uwagę brane były następujące pierwiastki: Ag, Al, B, Ba, Ca, P, S, Si, Sr, Yb (analizę przeprowadzono techniką ICP-OES) oraz F (analizę przeprowadzono techniką HR-CS-GF-MAS).

Na podstawie projekcji zmiennych na płaszczyznę czynnikową oraz dendrogramów udało się stwierdzić występowanie dodatniej korelacji między ilością wybranych do analiz pierwiastków uwolnionych do roztworu. Szczególnym przypadkiem jest powiązanie fluoru z glinem, krzemem oraz strontem, co może sugerować występowanie wymienionych pierwiastków w analizowanych materiałach stomatologicznych w formie fluorków, co z kolei pozwala na pełniejszą charakterystykę budowy analizowanych materiałów stosowanych jako wypełnienia w stomatologii.



Streszczenia posterów 6–7 marca 2024

IX KONFERENCJA CHEMOMETRIA I METROLOGIA W ANALITYCE

Zastosowanie narzędzi statystycznych w analizie mikrookruszków szkła pochodzących z ekranów urządzeń mobilnych

Katarzyna Zielińska¹, Aleksandra Zimon¹, Aleksandra Pawlaczyk¹,
Grzegorz Zadora^{2,3}, Małgorzata Iwona Szynkowska-Jóźwik¹

¹*Institut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka,
ul. Żeromskiego 114, 90-543 Łódź*

²*Institut Ekspertyz Sądowych im. Prof. dra Jana Sehna, ul. Westerplatte 9, 31-033 Kraków*

³*Zespół Chemii Sądowej, Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych, Uniwersytet Śląski,
ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice*

Szkło stosowane jest przy produkcji szerokiej gamy produktów i stanowi nieodłączny element naszego życia. W związku z tak szerokim rozpowszechnieniem tego materiału często dochodzi do ujawnienia jego odłamków na licznych miejscach zdarzeń (np. wypadków komunikacyjnych czy włamań). Analiza szklanych mikrookruszków stanowi źródło wielu cennych informacji w postępowaniu śledczym, w tym tych pozwalających na potencjalne powiązanie osoby podejrzanej z miejscem zbrodni. Związane jest to z łatwością przenoszenia mikrookruszków z potłuczonych obiektów szklanych na odzież, buty, czy ciało osób biorących udział w zdarzeniu [1, 2]. Coraz częściej dochodzi do zdarzeń, w wyniku których ujawniane są mikrookruszki szkieł pochodzących z ekranów urządzeń mobilnych takich jak smartfony. Zgodnie z danymi zebranymi przez World Bank Group w 2022 roku na 100 mieszkańców naszego globu przypadało statystycznie aż 108 numerów komórkowych [3]. Przytoczone dane potwierdzają, iż w dzisiejszych czasach urządzenia mobilne stały się integralną częścią naszego życia. Jednakże, do tej pory nie przeprowadzono stosownych badań, które pozwoliłyby na opracowanie metody weryfikacji pochodzenia szkieł ekranów smartfonów i powiązania ich z konkretnymi modelami aparatów komórkowych.

Celem niniejszych badań była analiza mikrookruszków szkła pochodzących z ekranów smartfonów (PED), opakowań szklanych (P) oraz szyb samochodowych i okiennych (CW) pod kątem obecności O, Na, Mg, Al, Si, K, Ca i Fe przy pomocy skaningowego mikroskopu elektronowego z mikroanalizą rentgenowską (SEM-EDS, HITACHI S-4700, EDS Thermo NORAN). Wszystkie otrzymane wyniki poddane zostały interpretacji z wykorzystaniem narzędzi statystycznych oraz chemometrycznych. Pozwoliło to na udowodnienie, że próbki szkieł pochodzące z ekranów smartfonów (PED) posiadają skład pierwiastkowy, różniący się znacząco od składu pierwiastkowego próbek szkieł pochodzących z pozostałych badanych kategorii (CW+P).

Praca finansowana z Funduszu Młodych Naukowców na Wydziale Chemicznym Politechniki Łódzkiej (grant nr W-3D/FMN/20G/2023) oraz w ramach programu „FU2N – Fundusz Udoskonalania Umiejętności Młodych Naukowców” wspierającego doskonałość naukową Politechniki Łódzkiej (grant nr W-3D/FU2N/5/2024).

[1] J. M. Curran, T. N. Hicks, J. S. Buckleton, Forensic Interpretation of Glass Evidence. CRC Press, USA 2000.

[2] G. Zadora, J. Chemometrics (2007) 21, 174-186.

[3] <https://data.worldbank.org/indicator/IT.CEL.SETS.P2> [dostęp: 24.01.2024r.].