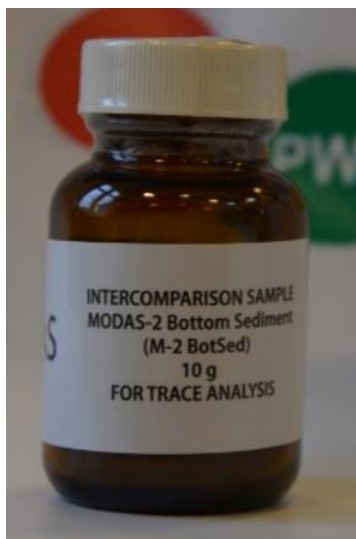




## Badania trwałości i jednorodności wytworzonych materiałów referencyjnych gleby i kormorana



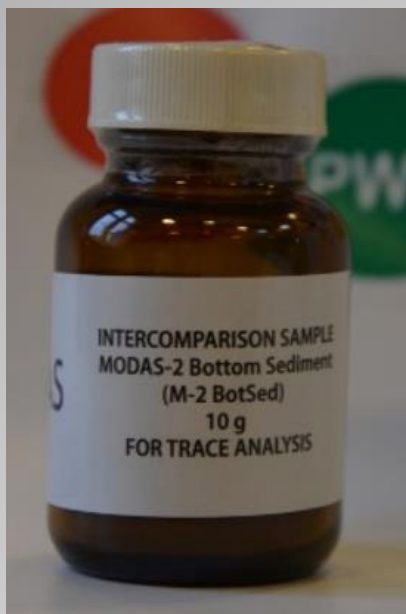
Katedra Chemii Środowiska i Bioanalitiky  
Wydział Chemii  
Uniwersytet Mikołaja Kopernika  
ul. Gagarina 7, Toruń



# Osad denny



Frakcja 20-100  $\mu\text{m}$



**MODAS-3 Bottom Sediment**  
Metale, związki cynoorganiczne i  
rtęcioorganiczne, pozostałości  
farmaceutyków, dodatkowo WWA i PCB

**Osad denny** – pozostałości  
farmaceutyków<sup>\*)</sup> na trzech poziomach  
stężeń:

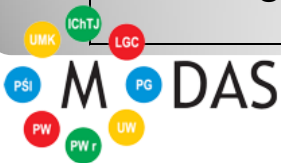
- 0.66  $\mu\text{g/g}$  (1,5 kg)
- 1  $\mu\text{g/g}$  (1,0 kg)
- 0,1  $\mu\text{g/g}$  (1,0 kg)

<sup>\*)</sup> naproksen, ibuprofen, ketoprofen, diklofenak, paracetamol,  
sildenafil, kwas salicylowy, propanolol



# Metody przygotowania próbek do analizy WWA

Etapy przygotowania próbek	<b>GLEBY</b> MODAS-1 Soil (natural) <sup>1)</sup> MODAS-1A Soil (fortified) <sup>1)</sup>	<b>TKANKA KORMORANA</b> MODAS-4 Cormorant Tissue <sup>2)</sup>
masa próbki [g]	<b>0,4 - 0,6 g</b>	<b>2,0</b>
metoda ekstrakcji	<b>ASE</b>	<b>technika QuEChERS</b>
rozpuszczalnik	dichlorometan:aceton (1:1)	acetonitryl
czas ekstrakcji	25 min.	10 min.
oczyszczanie	brak	wytrząsanie z mieszaniną C18EC, PSA oraz MgSO <sub>4</sub>
wzbogacanie	zateżnienie w strumieniu azotu do 1 ml	zateżnienie w strumieniu azotu do 0,2 ml



<sup>1)</sup> materiał przygotowany przez Politechnikę Wrocławską

<sup>2)</sup> materiał przygotowany przez Politechnikę Gdańską

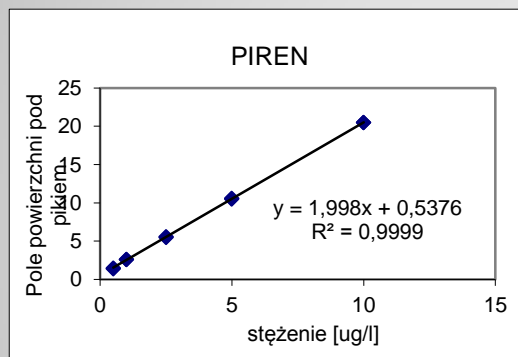


# Analiza WWA



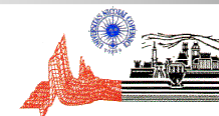
## Chromatografia cieczowa z detekcją fluorymetryczną (HPLC/FLD)

- Kolumna: YMC-PAH S-5 (250x3,0 mm;  $d_c=5\mu\text{m}$ )
- Elucja gradientowa  
rozpuszczalnik A – acetonitryl – ACN; rozpuszczalnik B – woda);  
program: 5 min 50% ACN; 20 min 100 % ACN; 28 min 100 % ACN, 32 min 50% ACN; 45 min 50% ACN
- Objętość dozowana  
5  $\mu\text{l}$  w przypadku próbek gleby, 20  $\mu\text{l}$  – ekstrakty z tkanki kormorana
- Zakres stężeń 0,5-10 ng/ml



WWA	RÓWNANIE ZALEŻNOŚCI LINIOWEJ	R <sup>2</sup>
piren	$y = 1,998x + 0,5376$	0,9999
b(a)a	$y = 3,0656x + 0,139$	1,0000
b(b)f	$y = 2,8267x + 0,1585$	0,9999
b(k)f	$y = 4,886x + 0,2833$	1,0000
b(a)p	$y = 5,5312x + 0,2329$	1,0000
i(1,2,3-cd)p	$y = 2,7875x + 0,2176$	1,0000

Zawartość wody oznaczono zgodnie z normą PN-ISO 11465:1999

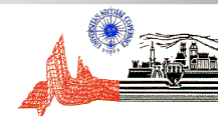
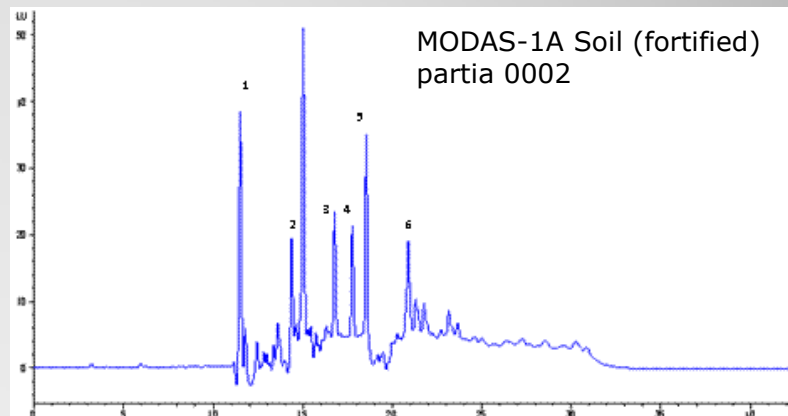
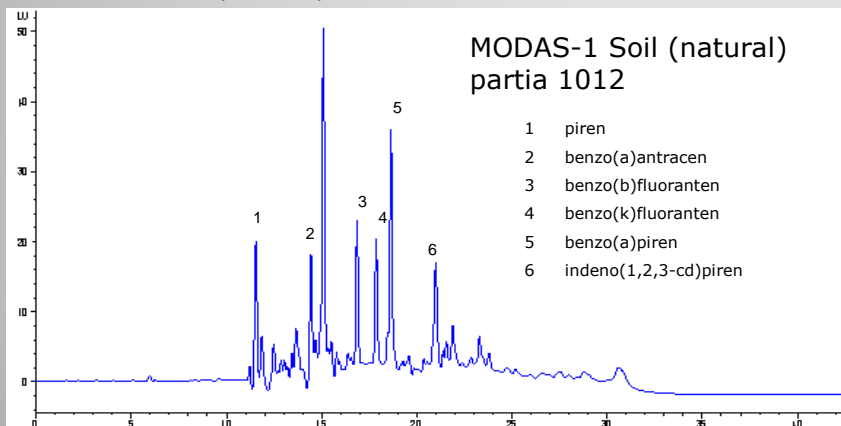


# Odzysk, granica wykrywalności i oznaczalności dla 6 WWA – gleby

WWA *)	odzysk [%]	SD
piren	106	2,9
b(a)a	99	3,0
b(b)f	87	4,1
b(k)f	87	3,5
b(a)p	95	3,8
i(1,2,3-cd)p	105	3,5

WWA	LOD [µg/kg]	LOQ [µg/kg]
piren	13,1	39,2
b(a)a	12,6	41,7
b(b)f	11,5	34,4
b(k)f	11,7	35,0
b(a)p	13,7	41,2
i(1,2,3-cd)p	12,4	37,1

\*) Materiał certyfikowany CRM BAM U-013b



# Gleby

## MODAS-1 Soil (natural)

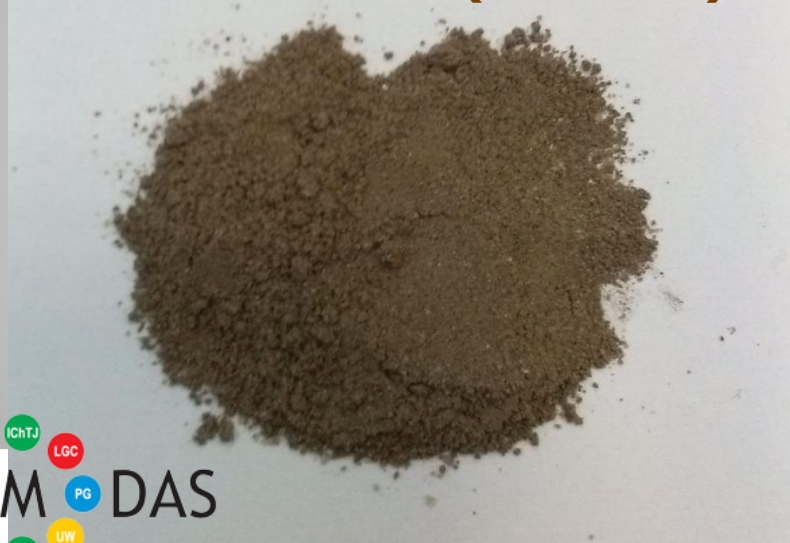
## MODAS-1A Soil (fortified)



Wyniki analizy granulometrycznej (powinna być frakcja poniżej 0,1 mm)

Badany materiał	Zawartość [%]						
	Wielkość frakcji [mm]						
	>0,5	0,5-0,25	0,25-0,1	0,1-0,063	0,063-0,045	0,045-0,025	<0,025
MODAS-1 Soil (natural)	15,9	43,9	27,7	5,1	2,6	2,7	0,1
MODAS-1A Soil (fortified)	0	2,2	48,9	19,8	10,5	8,8	5,6

### MODAS-1A Soil (fortified)



### MODAS-1 Soil (natural)



# Gleby MODAS-1 Soil (natural) MODAS-1A Soil (fortified)



Zawartość procentowa węgla wyznaczona za pomocą analizatora TOC

Lp.	Gleba naturalna 1022	Gleba fortyfikowana 0010	Gleba fortyfikowana - badania międzylaboratoryjne
1	1,814	2,946	3,151
2	1,933	2,02	2,678
3	1,979	3,233	3,444
4	1,785	3,044	2,785

## CRM 963 PCB Congeners

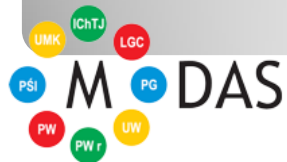
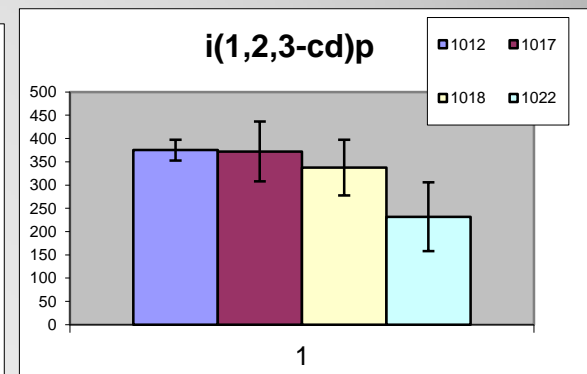
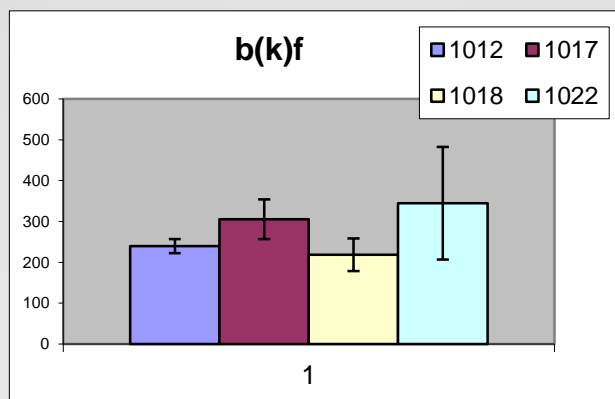
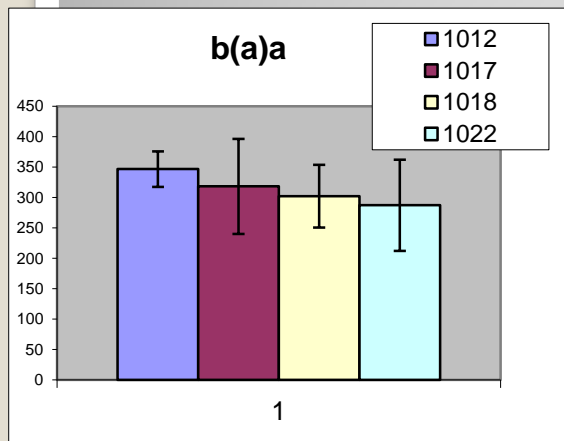
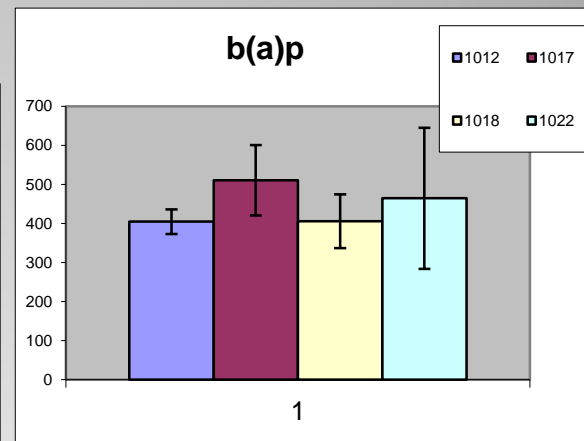
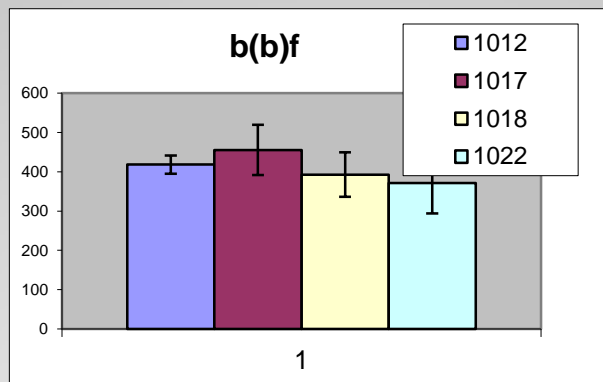
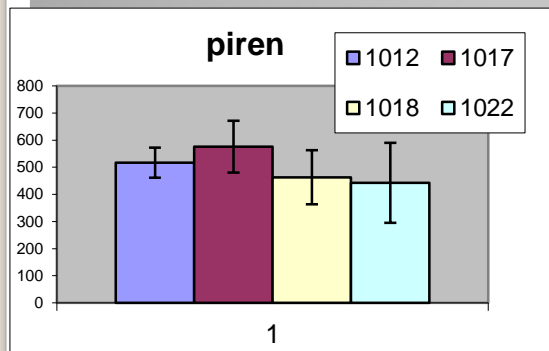
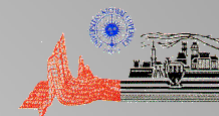


## BAM-U013b PAH in Soil



# Jednorodność dla materiału MODAS-1 Soil (natural) partia 1012, 1017, 1018, 1022

Wyniki podane w  $\mu\text{g}/\text{kg}$



partia 1012 - sucha masa 99,4%  
partia 1017 - sucha masa 99,3%  
partia 1018 - sucha masa 99,3%  
partia 1022 - sucha masa 99,3%



# Badanie trwałości dla materiału MODAS-1 Soil (natural)

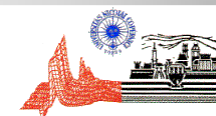


## PARTIA 1012

Związek	otwarcie		I miesiąc		II miesiąc		III miesiąc	
	ilość [μg/kg]	SD	ilość [μg/kg]	SD	ilość [μg/kg]	SD	ilość [μg/kg]	SD
<b>piren</b>	544,5	55,6	519,6	126,6	424,3	29,7	564,4	86,1
<b>benzo(a)antracen</b>	341,0	29,1	244,1	63,2	191,0	39,8	345,0	42,6
<b>benzo(b)fluoranten</b>	361,7	23,4	328,9	65,2	274,3	49,4	351,3	26,7
<b>benzo(k)fluoranten</b>	207,3	16,9	216,0	50,8	167,7	18,7	169,9	14,3
<b>benzo(a)piren</b>	382,0	31,5	391,7	99,1	270,1	57,5	399,2	41,6
<b>indeno(1,2,3-cd)piren</b>	391,4	22,0	323,1	70,3	255,4	59,4	279,1	36,8

## PARTIA 1017

Związek	otwarcie		I miesiąc		II miesiąc	
	ilość [μg/kg]	SD	ilość [μg/kg]	SD	ilość [μg/kg]	SD
<b>piren</b>	606,2	95,7	503,2	21,6	391,3	16,3
<b>benzo(a)antracen</b>	312,8	78,3	312,8	12,7	233,9	8,4
<b>benzo(b)fluoranten</b>	393,6	63,7	347,4	56,2	274,0	5,5
<b>benzo(k)fluoranten</b>	263,9	48,7	174,4	34,7	120,9	4,3
<b>benzo(a)piren</b>	481,7	90,0	369,5	67,5	268,0	5,5
<b>indeno(1,2,3-cd)piren</b>	387,9	64,2	352,8	65,7	197,2	7,7



# Badanie trwałości materiału dla materiału MODAS-1 Soil (natural) cd.



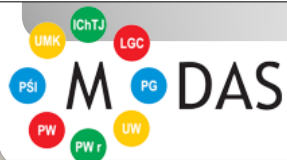
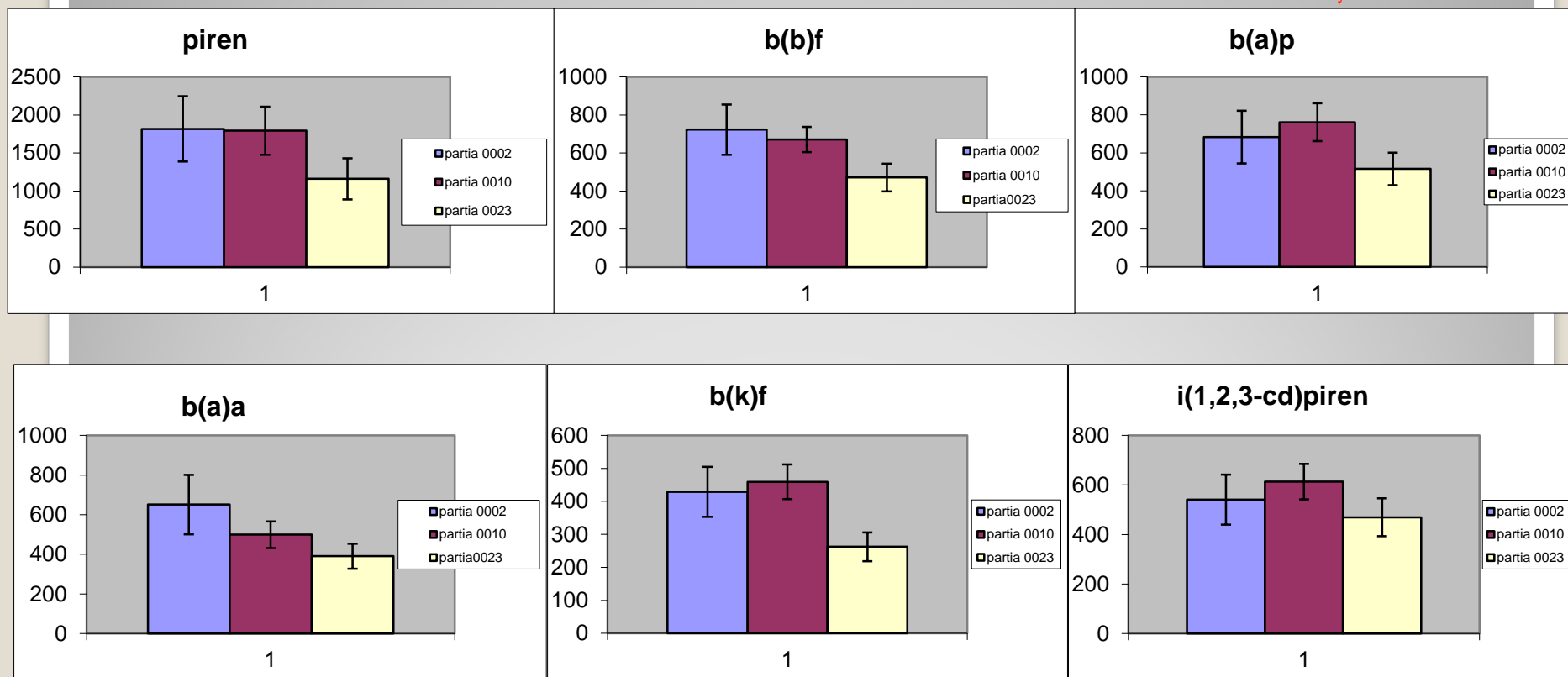
PARTIA 1018				
Związek	otwarcie		I miesiąc	
	ilość [μg/kg]	SD	ilość [μg/kg]	SD
<b>piren</b>	487,5	99,8	464,6	77,3
<b>benzo(a)antracen</b>	297,1	51,6	278,1	42,7
<b>benzo(b)fluoranten</b>	339,4	56,3	317,2	41,7
<b>benzo(k)fluoranten</b>	188,8	40,2	146,6	22,6
<b>benzo(a)piren</b>	382,6	68,5	323,7	44,0
<b>indeno(1,2,3-cd)piren</b>	352,1	59,9	233,7	31,8

PARTIA 0022		
Związek	otwarcie	
	ilość [ug/kg]	SD
<b>piren</b>	465,9	147,2
<b>benzo(a)antracen</b>	282,2	75,1
<b>benzo(b)fluoranten</b>	320,8	77,1
<b>benzo(k)fluoranten</b>	297,6	137,9
<b>benzo(a)piren</b>	438,2	180,6
<b>indeno(1,2,3-cd)piren</b>	241,8	74,0



# Jednorodność dla materiału MODAS-1A Soil (fortified) partia 0002, 0010, 0023

Wyniki podane w  $\mu\text{g}/\text{kg}$



partia 0002 - sucha masa 99,6%  
partia 0010 - sucha masa 99,3%  
partia 0023 - sucha masa 99,3%

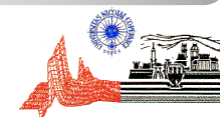
# Badanie trwałości materiału dla materiału MODAS-1A Soil (fortified)



PARTIA 0002						
Związek	otwarcie		I miesiąc		II miesiąc	
	ilość [μg/kg]	SD	ilość [μg/kg]	SD	ilość [μg/kg]	SD
<b>piren</b>	1660,0	545,6	1658,0	191,8	1063,6	311,4
<b>benzo(a)antracen</b>	559,1	183,5	459,9	39,4	357,6	72,5
<b>benzo(b)fluoranten</b>	551,3	163,8	550,0	52,7	385,7	79,8
<b>benzo(k)fluoranten</b>	325,8	96,9	360,2	40,9	211,2	42,8
<b>benzo(a)piren</b>	570,7	168,8	670,5	69,3	453,8	92,4
<b>indeno(1,2,3-cd)piren</b>	497,0	139,8	606,1	64,5	447,0	102,9

PARTIA 0010				
Związek	otwarcie		I miesiąc	
	ilość [μg/kg]	SD	ilość [μg/kg]	SD
<b>piren</b>	1887,1	316,2	1180,6	272,5
<b>benzo(a)antracen</b>	490,6	67,4	392,8	82,4
<b>benzo(b)fluoranten</b>	579,8	66,0	410,5	76,7
<b>benzo(k)fluoranten</b>	396,6	52,6	223,9	44,6
<b>benzo(a)piren</b>	718,0	99,5	480,0	94,9
<b>indeno(1,2,3-cd)piren</b>	639,8	71,4	477,6	92,7

PARTIA 0023		
Związek	otwarcie	
	ilość [μg/kg]	SD
<b>piren</b>	1220,7	270,4
<b>benzo(a)antracen</b>	383,8	62,7
<b>benzo(b)fluoranten</b>	407,1	72,7
<b>benzo(k)fluoranten</b>	226,5	43,5
<b>benzo(a)piren</b>	486,2	85,1
<b>indeno(1,2,3-cd)piren</b>	522,7	144,9

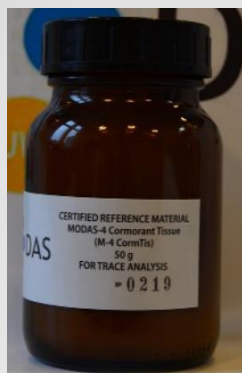


# Odzysk, granica wykrywalności i oznaczalności dla 6 WWA – tkanka kormorana

WWA	odzysk %	SD
piren	88	16
b(a)a	106	7
b(b)f	94	5
b(k)f	92	4
b(a)p	89	5
i(1,2,3-cd)p	107	11



WWA	LOD [ng/kg]	LOQ [ng/kg]
piren	17	52
benzo(a)antracen	14	41
benzo(b)fluoranten	19	56
benzo(k)fluoranten	17	52
benzo(a)piren	14	41
indeno(1,2,3-cd)piren	25	76



# Badanie jednorodności

## Zawartość WWA w tkance kormorana

### MODAS-4 Cormorant Tissue



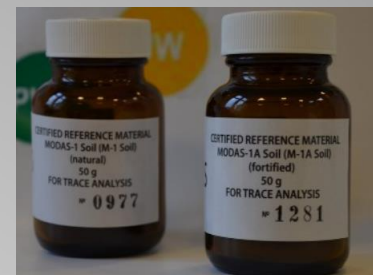
WWA	PARTIA nr 0058 n=4	
	Zawartość WWA	
	ng/kg	SD
<b>piren</b>	261	32
<b>benzo(a)antracen</b>	189	5,8
<b>benzo(b)fluoranten</b>	35,4	7,2
<b>benzo(k)fluoranten</b>	21,3	1,9
<b>benzo(a)piren</b>	0,0	0,0
<b>indeno(1,2,3-cd)piren</b>	28,4	7,3

Sucha masa 95,96%

Partia nr 0584 w trakcie badań



# Analiza PCB z gleby MODAS-1 Soil (natural)



Chromatografia gazowa ze spektrometrem mas

- Kolumna do GC ZEBRON ZB-5MS (30m x 0,25 mm x 0,25  $\mu\text{m}$ )
- Objętość dozowana 1  $\mu\text{l}$

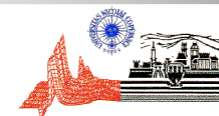
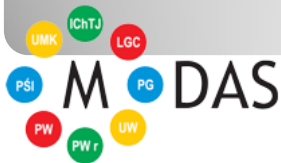
Zakres stężeń 2-20 ng/ml (dla PCB 28)  
dla pozostałych PCBs 100-1500 ng/ml

Granica wykrywalności i  
oznaczalności dla  
6 PCB – MODAS-1 Soil  
(natural)

Związek	Równanie	R <sup>2</sup>
PCB-28	$y = 18339x - 1634$	0,9986
PCB-52	$y = 13085x + 6532,1$	0,9972
PCB-101	$y = 11022x + 2371,6$	0,9985
PCB-138	$y = 7500,2x - 412,73$	0,9987
PCB-153	$y = 8275,2x + 3340,7$	0,9987
PCB-180	$y = 4458x + 2179,5$	0,9992

PCB	LOD [ng/g]	LOQ [ng/g]
28	0,3550	1,065
52	0,4315	1,2945
101	0,3125	0,9375
153	0,2685	0,8055
138	0,3995	1,1985
180	0,2135	0,6405

PCB	odzysk [%]	SD
28	88,3	6,48
52	103,3	2,92
101	102,5	3,93
153	101,3	9,89
138	99,2	4,61
180	115,4	8,35



# Badanie trwałości materiału dla materiału MODAS-1 Soil (natural)



## Partia 1012

PCB	I Miesiąc (otwarcie)		II miesiąc		III miesiąc	
	Ilość [ng/g]	SD	Ilość [ng/g]	SD	Ilość [ng/g]	SD
<b>28</b>	1,1213	0,0072	<LOQ		<LOQ	
<b>52</b>	<LOQ		<LOQ		<LOQ	
<b>101</b>	<LOQ		<LOQ		1,1910	0,3278
<b>153</b>	1,4230	0,1749	1,2503	0,3533	3,7145	1,2806
<b>138</b>	2,2917	0,6153	1,7256	0,4846	3,7697	1,2388
<b>180</b>	0,5867	0,0185	<LOQ		2,0206	0,2911

## Partia 1017

PCB	I miesiąc (otwarcie)		II miesiąc	
	Ilość [ng/g]	SD	Ilość [ng/g]	SD
<b>28</b>	<LOQ		<LOQ	
<b>52</b>	<LOQ		<LOQ	
<b>101</b>	<LOQ		<LOQ	
<b>153</b>	2,1179	0,2211	2,9605	0,0943
<b>138</b>	3,6895	0,4385	2,8513	0,1279
<b>180</b>	0,9876	0,2285	1,1472	0,0696

## Partia 1018

PCB	I miesiąc (otwarcie)		I miesiąc (otwarcie)	
	Ilość [ng/g]	SD	Ilość [ng/g]	SD
<b>28</b>	<LOQ		<LOQ	
<b>52</b>	<LOQ		<LOQ	
<b>101</b>	<LOQ		<LOQ	
<b>153</b>	4,4116	1,5257	1,4546	0,8377
<b>138</b>	5,1664	2,2679	1,2623	0,6929
<b>180</b>	1,8958	0,5758	0,7428	0,3432

## Partia 1022





# Badanie trwałości materiału

## MODAS-1A Soil (fortified)

### Partia 0002

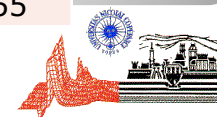
PCB	I miesiąc (otwarcie)		II miesiąc		III miesiąc	
	Ilość [ng/g]	SD	Ilość [ng/g]	SD	Ilość [ng/g]	SD
28	<LOQ		<LOQ		<LOQ	
52	<LOQ		<LOQ		<LOQ	
101	<LOQ		<LOQ		1,0036	0,0393
153	2,3641	0,1714	1,8771	0,4192	3,5163	0,0989
138	2,9756	0,3762	2,5888	0,4952	3,2988	0,2181
180	1,1837	0,1887	0,6924	0,2276	1,6852	0,1908

### Partia 0010

PCB	I miesiąc (otwarcie)		II miesiąc	
	Ilość [ng/g]	SD	Ilość [ng/g]	SD
28	<LOQ		<LOQ	
52	<LOQ		<LOQ	
101	<LOQ		1,0383	0,1631
153	2,1451	0,4536	3,6209	0,4482
138	3,2857	0,6069	3,2477	0,3509
180	0,7135	0,4399	1,8418	0,3098

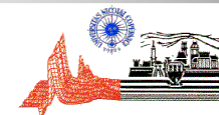
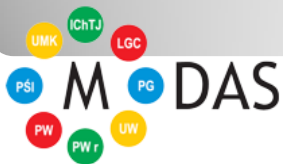
### Partia 0023

PCB	I miesiąc (otwarcie)	
	Ilość [ng/g]	SD
28	<LOQ	
52	<LOQ	
101	1,0194	0,0775
153	3,4814	0,2773
138	3,2445	0,2545
180	1,8011	0,1355



# Wyniki badań międzylaboratoryjnych dla materiału M-1 Soil oznaczanych PCB

ANALIT	jednostka	średnia	SD	niepewność
PCB-28	µg/kg s.m.	3,687	0,083	0,037
PCB-52	µg/kg s.m.	21,321	0,367	0,164
PCB-101	µg/kg s.m.	222,582	2,714	1,214
PCB-118	nie oznaczano			
PCB-138	µg/kg s.m.	716,140	5,224	2,336
PCB-153	µg/kg s.m.	392,861	2,532	1,132
PCB-180	µg/kg s.m.	489,130	8,488	3,796



# Publikacje i prezentacje



## Publikacje:

- K. Jurowski, B. Buszewski, W. Piekoszowski: *The analytical calibration in (bio)imaging/mapping of the metallic elements in biological samples- Definitions, nomenclature and strategies: State of the art*, *Talanta* **131** (2015), 273-285
- K. Jurowski, B. Buszewski, W. Piekoszowski: *Practical aspects of analytical calibration strategies of the metallic elements in biological samples – state of the art*, *CRC Crit. Rev Anal. Chem.* (2014) accepted.
- A. Kiełbasa, R. Gadzała-Kopciuch, B. Buszewski: *Reference materials - significance, general requirements and demand*, *Accreditation and Quality Assurance (ACQUAL) – in press*
- I. Krzemień-Konieczka, M. Spyrzynskyy, B. Buszewski: *Certificated referenced materials for soils and sediments containing polychlorinated biphenyls*, *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.* In press

## Prezentacje na konferencjach:

- A. Kiełbasa, R. Gadzała-Kopciuch, B. Buszewski: *Nowe materiały odniesienia gleby i tkanek dla analizy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych*, 57 Zjazd Naukowy PTChem i SITPChem „Chemia – nadzieje i marzenia”, Częstochowa, 13-18 września 2014r.
- I. Krzemień-Konieczka, M. Spyrzynskyy, B. Buszewski: *Analityka polichlororowanonych bifenyli w wytworzonym materiale certyfikowanym gleby*, 57 Zjazd Naukowy PTChem i SITPChem „Chemia – nadzieje i marzenia”, Częstochowa, 13-18 września 2014r.
- 

