

Metoda profilowania konopi na podstawie składu pierwiastkowego – cz. III. Rozkład pierwiastków w ziele konopi. Analiza porównawcza. GF AAS



W poprzednich numerach „Problemy Kryminalistyki”^{1,2,3,4,5} przedstawione zostały badania wstępne, efekty matrycowe oraz walidacja metody związanej z profilowaniem konopi na podstawie składu pierwiastkowego. W tym artykule autorzy przedstawiają wykorzystanie opracowanej metody do określenia rozkładu pierwiastków w ziele konopi. Uzupełnieniem badań, a także nowością w polskiej kryminalistyce, było wykorzystanie do ilościowego oznaczania ołowiu spektrometru absorpcji atomowej udostępnionego przez Katedrę i Zakład Chemii Nieorganicznej i Analitycznej Wydziału Farmaceutycznego Akademii Medycznej w Warszawie. Podsumowaniem tego etapu pracy naukowo-badawczej było zastosowanie zdobytej wiedzy i nabytego doświadczenia w badaniach porównawczych konopi.

Należy podkreślić, że analiza porównawcza w ekspertyzach chemicznych ma za zadanie wykazać, że ślady (np. druty, szkła, rośliny itp.) przed rozdzieleniem pochodziły z najbliższego sąsiedztwa. Badania takie wykonywane są wtedy, kiedy porównawcze badania mechanoskopijne (dające odpowiedź na pytanie, czy porównywane ślady stanowiły przed rozdzieleniem jedną całość) dały wynik negatywny, a wszystkie inne przesłanki przemawiają za ich wspólnym pochodzeniem. Badania takie opierają się na analizie i porównaniu pierwiastków charakterystycznych⁶ tylko dla danej partii materiału. Na przykład w przypadku stali często decy-

dujący wpływ na skład pierwiastków śladowych ma dodawany złom. Podobnie jest ze szkłem. Dodawana stłuczka szklana też wpływa na zawartość pierwiastków śladowych. A w przypadku roślin czynnikami takimi będą lokalne warunki atmosferyczne, nawożenie, gleba, uprzemysłowienie.

Dla przypomnienia należy podać, że w badaniach wykorzystywany jest spektrometr ICP-OES Optima 3100XL firmy Perkin Elmer. Zgodnie z opisanymi wynikami⁷ do dalszych badań wybrane zostały warunki odporne (ang. *robust*), których parametry zamieszczono w tabeli 1.

Warunki operacyjne pracy spektrometru
Spectrometer operational parameters

Parametr	Warunki odporne
Przepływ gazu plazmowego [l/min]	15
Przepływ gazu pomocniczego [l/min]	0,5
Przepływ gazu przez rozpylacz [l/min]	0,5
Moc plazmy [W]	1450
Wysokość obserwacji plazmy [mm]	15
Przepływ próbki [ml/min]*	1,5
Czas opóźnienia [s]	60

* W metodzie wzorca wewnętrznego przepływ próbki wynosi 0,65 ml/min, a czas opóźnienia 90 s

Uzupełnieniem metodyki było wykorzystanie spektrometru absorpcji atomowej (AVANTA ULTRAZ, GBC).

Próbki ziela konopi przygotowywane są do badań na drodze mineralizacji na mokro z wykorzystaniem energii mikrofalowej w układzie zamkniętym za pomocą systemu Multiwave firmy Anton Paar (Perkin Elmer) z użyciem mieszaniny kwasu azotowego i wody utlenionej.

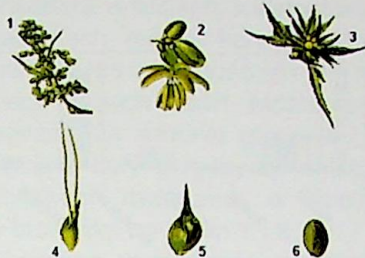
Rozkład pierwiastków w ziele konopi

W celu prawidłowego wykorzystania metody w badaniach próbek konopi pochodzących z nadsyłanych do Wydziału Chemii CLK KGP ekspertyz istotne jest zbadanie rozkładu pierwiastków w poszczególnych częściach rośliny.

Konopie^{8,9}, jak każda roślina, składa się z dwu zasadniczych części: podziemnej – korzenia i nadziemnej, tj. łodygi, liści i kwiatu (ryc. 1).

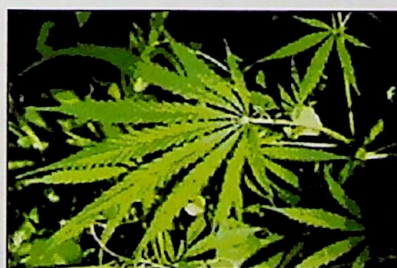
System korzeniowy składa się z korzenia głównego (palowego) dochodzącego do 2 m długości. Od korzenia palowego wyrastają wokół niego korzenie boczne pierwszego rzędu, a z nich wyrastają korzenie drugiego rzędu, tworząc silną sieć korzeniową. Korzenie te rozprzestrzeniają się w promieniu około 1 m. Łodyga

konopi jest zwykle prosta i nierozgałęziona. W jej górnej części roślina tworzy tzw. wiechę. Wielkość wiechy



Ryc. 1. Elementy rośliny *Cannabis sativa* L.²³
1. męski kwiatostan, 2. męski kwiat, 3. żeński kwiatostan, 4. żeński kwiat, 5. owoc, 6. nasionko
Fig. 1. *Cannabis sativa* L.²³ 1. male inflorescence, 2. male blossom, 3. female inflorescence, 4. female blossom, 5. fruit, 6. seed

zależy od sposobu uprawy, typu i odmiany konopi. Łodyga wyrasta wysoko – w warunkach Polski do 2 m. Młode sztywne łodygi konopi są trawiastozielone, delikatnie owłosione i walcowate. Później kształt łodygi zmienia się na sześci- i czterograniasty i jednocześnie następuje stopniowe drzewienie. W górnej części stają się one bruzdkowane i gęściej owłosione, a wewnątrz zaczyna się tworzyć pusty kanał rdzeniowy. Pod koniec wegetacji przebiega on prawie przez całą łodygę, z wyjątkiem części przykorzeniowej i tuż pod wiechą. Zarówno długość łodygi, jak i jej grubość zależą od odmiany, rodzaju gleby i agrotechniki. Łodyga konopi ma węzły i międzywęzła, których liczba u wykształconej rośliny wynosi 7–10. Z łodygi konopi wyrastają liście (ryc. 2), których gęstsze rozmieszczenie



Ryc. 2. Liście rośliny konopi¹¹
Fig. 2. Leaves of cannabis¹¹

obserwujemy w części wierzchołkowej, a rzadsze w dolnej części łodygi. Z jednego ogonka liściowego wyrasta 5–11 listków lancetowatych, dłoniasto ułożonych, o brzegach ząbkowanych. Górny liść rośliny męskiej tworzy jeden lancetowaty odcinek, nato-

miast liść wiechy rośliny żeńskiej składa się z trzech odcinków.

Kwiat płaskoni jest pięciopdzielnym, z pięcioma zielonymi listkami, pięcioma żółtymi pylnikami. Z woreczka pylnika, po jego pęknięciu, wysypują się kuliste ziarenka pyłku. Kwiat głowacza ma zielony okwiat otaczający słupek o jednokomorowej zalążni. Na zewnątrz wysunięte są dwa jasnozielone znamiona, które świadczą o dojrzałości płciowej kwiatu. Kwiaty płaskoni i głowaczy zebrane są w kwiatostany zwane wiechami. Wiecha płaskoni ma kształt motylki, jest luźna i silnie rozgałęziona, natomiast wiecha głowaczy jest bardziej zwarta i silniej ulistniona (ryc. 3 i 4).



Ryc. 3. Kwiatostan męski
Fig. 3. Male inflorescence



Ryc. 4. Kwiatostan żeński
Fig. 4. Female inflorescence

Kwiaty żeńskie zapylone pyłkiem kwiatów męskich wytwarzają po upływie ok. 4 tygodni od zapłodnienia owoce – orzeszki, zwane potocznie nasionami lub czasem siemieniem. Owoc osłonięty twardą, suchą owocnią zawiera jedno nasienie. Owoce konopi o gładkiej, lekko połyskującej okrywie i kulistym, nieco spłaszczonym kształcie cechuje duża zmienność wielkości i zabarwienia (ryc. 5). Jasnozielone, w stanie niedojrzałym

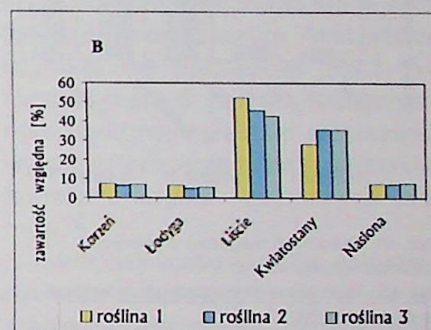


Ryc. 5. Nasiona ziela konopi¹²
Fig. 5. Seeds of cannabis¹²

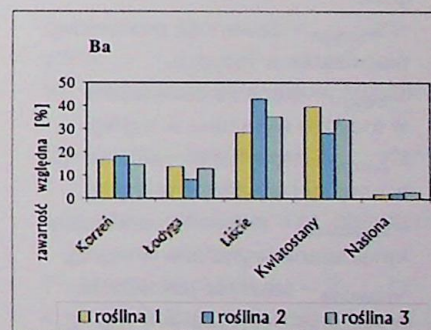
przybierają stopniowo barwę szarą do brunatnej.

Jak widać, ziele konopi składa się z wielu elementów o różnym przeznaczeniu. Można więc się spodziewać, że ich składy pierwiastkowe będą się różnić. Umiejętność rozpoznawania tych elementów oraz zbadanie rozkładu pierwiastków jest bardzo istotne dla dalszych prac związanych z tym tematem badawczym.

Analizie poddano korzeń, łodygę, liście, kwiatostany oraz nasiona. Badania i obliczenia wykonano dla trzech żeńskich roślin konopi pochodzących z różnych miejsc Polski. Uzyskane wyniki zamieszczono na rycinach 6–15.

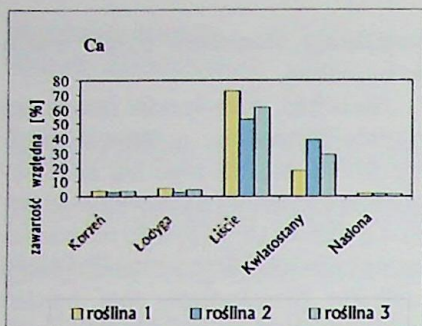


Ryc. 6. Zawartość boru w różnych częściach rośliny konopi
Fig. 6. Abundance of boron in various parts of cannabis

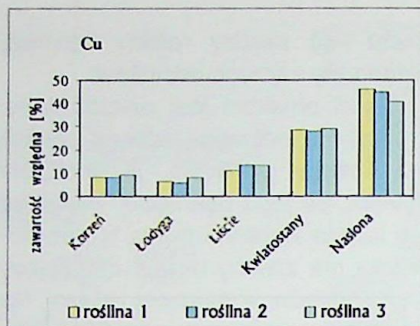


Ryc. 7. Zawartość baru w różnych częściach rośliny konopi
Fig. 7. Abundance of barium in various parts of cannabis

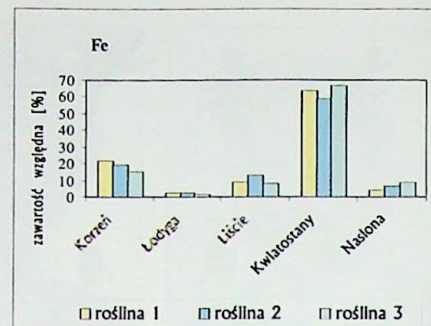
Ze względu na różną zawartość pierwiastków w próbkach konopi nie przedstawiono ich stężeń w mg/kg, natomiast dla przejrzystości podano zawartości procentowe pierwiastków w danej części rośliny, obliczone na przykładzie łodygi według wzoru (1):



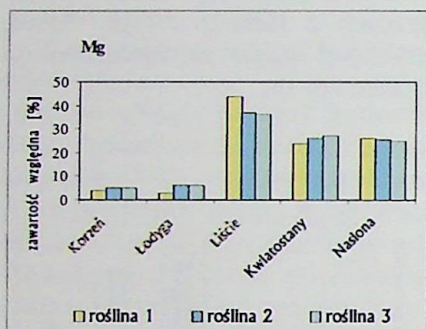
Ryc. 8. Zawartość wapnia w różnych częściach rośliny konopi
Fig. 8. Abundance of calcium in various parts of cannabis



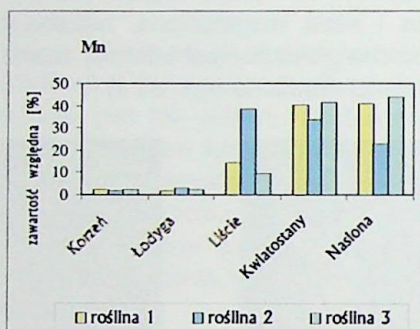
Ryc. 9. Zawartość miedzi w różnych częściach rośliny konopi
Fig. 9. Abundance of copper in various parts of cannabis



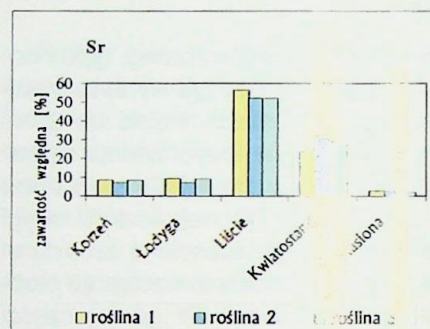
Ryc. 10. Zawartość żelaza w różnych częściach rośliny konopi
Fig. 10. Abundance of iron in various parts of cannabis



Ryc. 11. Zawartość magnezu w różnych częściach rośliny konopi
Fig. 11. Abundance of magnesium in various parts of cannabis



Ryc. 12. Zawartość manganu w różnych częściach rośliny konopi
Fig. 12. Abundance of manganese in various parts of cannabis



Ryc. 13. Zawartość strontu w różnych częściach rośliny konopi
Fig. 13. Abundance of strontium in various parts of cannabis

$$C\%_{\text{łodyga}} = \frac{C_{\text{łodyga}} \cdot 100\%}{C_{\text{łodyga}} + C_{\text{korzeń}} + C_{\text{liście}} + C_{\text{kwiatostany}} + C_{\text{nasiona}}} \quad (1)$$

gdzie:

$C\%_{\text{łodyga}}$ – zawartość procentowa pierwiastka w łodydze,

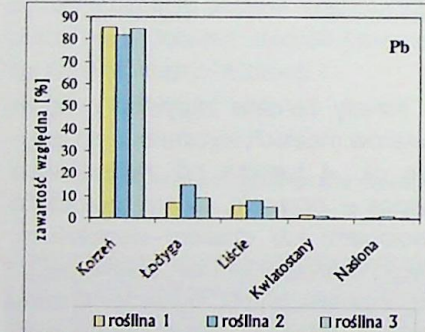
$C_{\text{łodyga}}$ – stężenie pierwiastka w łodydze wyrażone w mg/kg,

$C_{\text{korzeń}}$ – stężenie pierwiastka w korzeniu wyrażone w mg/kg,

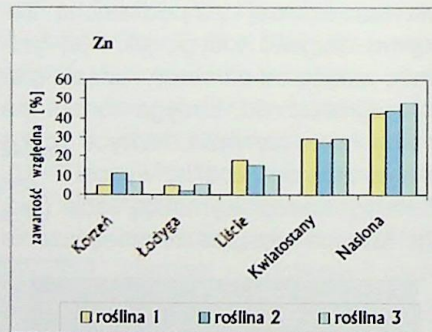
$C_{\text{kwiatostan}}$ – stężenie pierwiastka kwiatostanie wyrażone w mg/kg,

C_{nasiona} – stężenie pierwiastka w nasionach wyrażone w mg/kg.

Jak wynika ze wzoru, za 100% przyjęto sumę zawartości danego pierwiastka w badanych częściach rośliny. Oczywiście jest, że nie jest to faktyczne stężenie procentowe pierwiastka w roślinie, bo nie znamy jego całkowitej zawartości w całej roślinie (znamy zawartość jedynie w częściach rośliny poddawanych badaniom), jednakże dla potrzeb badań wystarczyły informacje na temat



Ryc. 14. Zawartość ołowiu w różnych częściach rośliny konopi
Fig. 14. Abundance of lead in various parts of cannabis



Ryc. 15. Zawartość cynku w różnych częściach rośliny konopi
Fig. 15. Abundance of zinc in various parts of cannabis

względnej zawartości danego pierwiastka w poszczególnych częściach rośliny konopi.

Największą zawartość B, Ca i Sr oznaczono w zielonych częściach rośliny konopi, tj. liściach i kwiatostanach. Wynosi ona 50–70% całkowitej zawartości tych pierwiastków w badanych częściach konopi. Stężenie w korzeniach, łodygach i nasionach jest stosunkowo niewielkie i wynosi

około 8% dla boru i strontu oraz do 5% dla wapnia. Te obserwacje są zgodne z doniesieniami piśmiennymi¹⁰.

Mangan, magnez, miedź i cynk to pierwiastki, których znaczące zawartości zaobserwowano w nasionach. Mangan występuje we wszystkich żywych komórkach roślin, szczególnie w tkankach okrywających i liściach¹¹. To tłumaczy dużą koncentrację tego

pierwiastka w liściach, kwiatostanach i nasionach rośliny konopi. Należy zauważyć, że zawartość Mn jest różna dla różnych roślin. Można przypuszczać, że warunki glebowe i klimatyczne były przyczyną mniejszej mobilności manganu w roślinie 2 w stosunku do roślin 1 i 3.

Podobne zachowanie do manganu wykazuje magnez. Największe jego nagromadzenie (35–45%) występuje w liściach, troszkę mniejsze – około 25–30% – w kwiatostanach i nasionach.

Miedź i cynk to pierwiastki, których nagromadzenie jest najmniejsze w korzeniach i łodygach, większe w liściach i kwiatostanach, a największe w nasionach (do 50% całkowitej zawartości). Można przypuszczać, że są to składniki niezbędne do formowania nasion i pąków roślin. Spośród wszystkich oznaczanych pierwiastków w korzeniu i łodydze zgromadziło się najwięcej beryl. Jego zawartość wynosi tam 8–15%. Zawartość żelaza w korzeniu konopi jest stosunkowo wysoka i wynosi od 15 do 19%. Charakterystyczne jest nagromadzenie około 65% tego pierwiastka w liściach.

Ołów, jako pierwiastek toksyczny dla roślin, jest zatrzymywany głównie w korzeniu – aż 85%. Poza tym jest mało mobilny i w wyższych partiach rośliny obserwuje się jego coraz mniejsze zawartości.

Te badania wskazują na duże zróżnicowanie zawartości pierwiastków w poszczególnych częściach rośliny konopi. Zawartości niektórych pierwiastków (np.: Fe) w liściach i kwiatostanach są istotnie różne, więc proporcje w zawartościach tych części roślin mogą istotnie wpływać na uzyskane wyniki analityczne. Jednak największy wpływ na uzyskane stężenie ma ilość nasion w próbce analitycznej. Stężenie prawie wszystkich pierwiastków jest znacząco różne w nasionach i kwiatostanach.

Atomowa spektrometria absorpcyjna z atomizacją w kuwecie grafitowej (GF AAS)

Jak napisano na wstępie, w tej pracy naukowo-badawczej spraw-

dzono możliwość wykorzystania tej techniki analitycznej do badania składów pierwiastkowych w śladach kryminalistycznych. Dodatkowym bodźcem był problem oznaczania tak niskich poziomów ołowiu przy pomocy posiadanego spektrometru ICP-OES.

Ta część materiału jest pierwszą publikacją związaną z techniką AAS na łamach „Problemów Kryminalistyki” dlatego też będzie ona przedstawiona równie dokładnie, jak ICP-OES. Wydaje się też, że będzie to pierwszy krok w rozważaniach nad dalszym rozwojem analizy śladowej w kryminalistyce.

Podstawy metody

Badania absorpcji promieniowania przez wolne atomy zapoczątkowane zostały odkryciem w 1802 r. przez Wollastone’a ciemnych linii w widmie ciągłym światła słonecznego. Prawie 60 lat później Kirchhoff i Bunsen wyjaśnili, że zjawisko to jest spowodowane absorpcją promieniowania przez atomy pierwiastków znajdujących się w zewnętrznej, chłodniejszej warstwie korony słonecznej. Do celów analitycznych zjawisko absorpcji promieniowania zostało wykorzystane dopiero w 1955 r. przez Walsha. Te zjawiska były podstawą do opracowania atomowej spektrometrii absorpcyjnej w skrócie znanej jako AAS.

Technika ta opiera się na zjawisku absorpcji promieniowania przez wolne atomy. Analiza jakościowa jest możliwa, gdyż absorbowane jest promieniowanie o długości fali charakterystycznej dla oznaczanego pierwiastka. Oznaczenie ilości pierwiastka opiera się na fakcie, że ilość zaabsorbowanego promieniowania (absorbancja) jest wprost proporcjonalna do stężenia analitu w próbce. Zależność ilościową absorbancji (**A**) przedstawia równanie 2.

$$A = \log \frac{I_0}{I_t} = 2,303 \cdot \chi \cdot N \cdot l \quad (2)$$

gdzie:

I_t – natężenie wiązki promieniowania po przejściu przez ośrodek, zawierające wolne, oznaczane atomy,

I_0 – natężenie wiązki promieniowania padającego,

χ – atomowy współczynnik absorpcji,

N – liczba atomów w stanie podstawowym,

l – długość drogi optycznej.

Źródłem linii absorpcyjnych są wolne atomy, a nie ich związki. Dlatego badaną próbkę należy poddać atomizacji (czyli poddać procesowi otrzymywania wolnych atomów w stanie pary), tak aby wytworzyć możliwie jak najwięcej wolnych atomów pierwiastka, którego zawartość chce się oznaczyć. Ilość takich atomów powinna być wprost proporcjonalna do zawartości oznaczanego pierwiastka w próbce, przy czym atomy te powinny znajdować się w swoim stanie podstawowym. Atomy takie uzyskuje się najczęściej przez termiczny rozkład próbki. Niekorzystnym ubocznym efektem stosowania wysokich temperatur jest wzbudzenie termiczne części otrzymanych atomów¹².

Stosunek liczby atomów wzbudzonych do znajdujących się w swoim stanie podstawowym określa wzór Boltzmanna (równanie 3).

$$\frac{N_i}{N_0} = \frac{g_i}{g_0} \cdot e^{\frac{-\Delta E}{kT}} \quad (3)$$

gdzie:

N_i – liczba atomów w stanie wzbudzonym,

N_0 – liczba atomów w stanie podstawowym,

g_i/g_0 – tzw. stosunek wag statystycznych stanów,

T – temperatura [K],

k – stała Boltzmanna,

ΔE – różnica energii między stanem wzbudzonym i podstawowym,

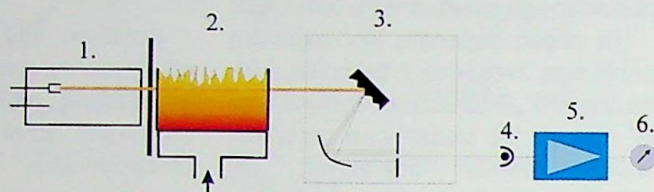
e – podstawa logarytmów naturalnych (2,7183).

Stosunek N_i/N_0 w temperaturze 2700°C dla większości pierwiastków wynosi około 10^{-10} – 10^{-3} , dzięki czemu ilość niewzbudzonych atomów jest wystarczająca do prowadzenia oznaczeń metodą AAS.

Aparatura

Schemat blokowy spektrometru absorpcji atomowej przedstawiono na rycinie 16.

- 1 – źródło wzbudzenia
- 2 – atomizer
- 3 – monochromator
- 4 – detektor
- 5 – wzmacniacz
- 6 – rejestrator



Ryc. 16. Schemat blokowy spektrometru absorpcji atomowej
Fig. 16. Atomic absorption spectrometer – a scheme

Podstawową rolę źródła promieniowania jest emisja wiązki promieniowania charakterystycznego dla danego pierwiastka. Obecnie stosuje się dwa rodzaje źródeł promieniowania: lampy z katodą wnękową (Hollow Cathode Lamp – HCL) lub lampy z wyładowaniem bezelektrodowym (Electrodeless Discharge Lamp – EDL). Lampy z katodą wnękową zbudowane są ze szklanego cylindra zakończonego okienkiem kwarcowym, wypełnionego gazem szlachetnym pod ciśnieniem kilku hektopaskali. Wewnątrz jest umieszczona katoda w kształcie wydrążonego walca. Jest ona wykonana z metalu, który będzie oznaczany za pomocą tej lampy. Anodę najczęściej stanowi pręt wolframowy. Pod wpływem przyłożonego napięcia w gazie następuje wyładowanie elektryczne i płynie niewielki prąd. Dodatkowo naładowane jony gazu szlachetnego uderzają w powierzchnię katody i wybijają z niej atomy metalu. Tu z kolei, w wyniku zderzeń z jonami gazu szlachetnego, ulegają wzbudzeniu i powracając do stanu podstawowego, emitują widmo charakterystyczne dla materiału katody i gazu wypełniającego lampę. Dlatego też niezwykle ważne jest, by katoda wykonana była z metalu o jak największym stopniu czystości. Ponieważ lampa emituje linie o różnych długościach fali, stosuje się monochromatory wycinające pożądaną linię analityczną.

Przy oznaczaniu pierwiastków lotnych lampy z katodą wnękową są nieefektywne, ze względu na zbyt niską emitowaną przez nie energię. Jest to związane ze zjawiskiem sa-

moabsorpcji. Alternatywą jest zastosowanie lampy EDL. Stanowi ją zatopiona rurka kwarcowa, wypełniona gazem szlachetnym pod ciśnieniem i zawierająca niewielką ilość odpowiedniego pierwiastka lub jego soli. Rurka ta jest umieszczona wewnątrz cewki indukcyjnej wytwarzającej pole elektromagnetyczne o częstotliwości radiowej. Dostarczana w ten sposób energia powoduje przeprowadzenie pierwiastka w stan pary, jego atomizację oraz wzbudzenie powstałych atomów.

Promieniowanie charakterystyczne dla analitu przepuszczane jest przez atomizer, który ma za zadanie przeprowadzenie próbki w stan wolnych atomów. Jest to kluczowy etap w analizie ilościowej. Atomizer powinien charakteryzować się dobrą wydajnością wolnych atomów w stanie podstawowym, zapewnić prostoliniową zależność między ilością oznaczanego pierwiastka w próbce, a stężeniem jego atomów w plazmie absorbującej promieniowanie oraz zapewnić dostateczną długość drogi optycznej. Wytwarzane atomy powinny w jak najmniejszym stopniu ulegać wzbudzeniu i jonizacji wskutek wzajemnych zderzeń i jak najdłużej przebywać w obszarze przechodzącej wiązki promieniowania¹³.

W aparatach AAS stosowane są dwa rodzaje atomizerów:

- płomieniowy,
- elektrotermiczny.

Ponieważ w badaniach wykorzystywana jest atomizacja elektrotermiczna (GF AAS) zostanie ona omówiona dokładniej.

W atomizacji elektrotermicznej odpowiednia ilość roztworu próbki, zazwyczaj 10–50 µl, jest wprowadzana do pieca grafitowego, w którym zmienia się skokowo temperatura powodując odparowanie rozpuszczalnika i usunięcie możliwie dużej ilości pierwiastków przeszkadzających. Cała próbka wprowadzana do atomizera jest atomizowana w krótkim czasie (zazwyczaj 1 s) i otrzymywany jest sygnał o kształcie pików, zmienny w czasie, którego powierzchnia (zintegrowana absorbancja) jest proporcjonalna do masy analitu obecnego w roztworze badanym.

Piec grafitowy ma postać rurki grafitowej o długości 3–5 cm i średnicy wewnętrznej 4–6 mm. Na obu końcach tej rurki umieszczone są grafitowe pierścienie połączone z metalowymi uchwytami chłodzonymi wodą, którymi dostarczany jest prąd elektryczny. Całość umieszczona jest w obudowie, wewnątrz której przepływa gaz chroniący grafit przed spalaniem, a także usuwający produkty uboczne na etapie pirolizy. Powierzchnia rurki pokryta jest warstwą grafitu pirolitycznego, którego zwarta struktura zapobiega wnikaniu próbki w głąb grafitu. W górnej części rurki jest umieszczony otwór, poprzez który próbka jest wprowadzana do atomizera.

Promieniowanie emitowane przez źródło światła nie jest monochromatyczne, dlatego też niezbędnym elementem spektrometru AAS jest monochromator. W aparatach produkowanych seryjnie działa on na zasadzie siatki dyfrakcyjnej naciętej na powierzchni zwierciadła. Z rozszczepionej wiązki promieniowania wycina się potrzebną linię za pomocą regulowanej szczeliny. Jej szerokość nie może być za duża, gdyż mogłaby wtedy objąć sąsiadujące linie emitowanego przez źródło promieniowania. Szczelina wyjściowa nie powinna być jednak zbyt wąska, gdyż powodowałoby to zmniejszenie natężenia promieniowania, a w kon-

sekwencji osłabienie czułości pomiaru.

Detektorem promieniowania jest fotopowielacz umożliwiający wzmocnienie sygnału, który następnie jest rejestrowany przez sprzężony z aparatem komputer.

Interferencje i metody ich eliminacji

Jak wiadomo, nie istnieją metody analityczne, które nie są obarczone żadnymi interferencjami. W atomowej spektrometrii absorpcyjnej można obserwować dwa typy interferencji:

- spektralne,
- chemiczne.

Interferencje spektralne

Przyczyną interferencji spektralnych mogą być następujące czynniki¹⁴:

- **Nakładanie się linii rezonansowej oznaczanego pierwiastka z liniami spektralnymi innych pierwiastków obecnych w próbce.** Dzieje się tak, gdy kilka pierwiastków ma zbliżone długości fali linii rezonansowych. Najprostszym sposobem uniknięcia tego typu interferencji jest wybór innej linii analitycznej.

- **Emisja promieniowania przez wzbudzone w atomizerze atomy, cząstki ciał stałych i cząsteczki związków powodujące pozorne zmniejszenie absorpcji.** Aby wyeliminować wpływ emisji promieniowania na jego absorpcję, stosuje się modulację elektryczną lub mechaniczną wiązki świetlnej emitowanej przez lampę. Światło lampy przepuszcza się przez atomizer impulsowo. W okresie trwania impulsu, światło zbierane przez detektor pochodzi zarówno od lampy, jak i atomizera. Gdy lampa jest zasłonięta, światło pochodzi tylko od atomizera. Zestrojony z cyklem pracy wzmacniacz dokonuje korekcji intensywności promieniowania, pomniejszając wartość mierzoną w czasie trwania impulsu o wartość emisji własnej atomizera.

- **Rozpraszanie światła na cząstkach ciał stałych obecnych w plazmie, szczególnie wtedy, gdy linia**

analityczna oznaczanego pierwiastka leży w zakresie ultrafioletu. Cząstki te pochodzą z próbki i ich powstawaniu, można zapobiegać poprzez odpowiedni dobór warunków atomizacji.

- **Niespecyficzna absorpcja cząsteczkowa, pochodząca od nierozłożonych związków analizowanej próbki.** W piecu grafitowym cząsteczki związków mogą pojawiać się w plazmie, gdy nie nastąpiło całkowite odparowanie matrycy lub gdy cząsteczki zaadsorbowane na chłodniejszych częściach pieca ulegną desorpcji przy podnoszeniu temperatury w etapie atomizacji. Ponieważ widma związków mają charakter pasmowy, można je eliminować instrumentalnie metodą korekcji tła. Polega ona na wyznaczeniu absorbancji niespecyficznego pierwiastka w sytuacji, gdy pierwiastek ten występuje w plazmie. Następnie od absorbancji całkowitej odejmuje się elektronicznie absorbancję niespecyficzną, otrzymując absorbancję spowodowaną tylko obecnością analizowanych atomów.

Do instrumentalnej korekcji tła wykorzystywane są takie techniki jak: korekcja z użyciem lampy deuterowej, układ korekcyjny oparty na zjawisku Zeemana, system korekcyjny wykorzystujący zjawisko samoabsorpcji promieniowania z lampy z katodą wnątkową (korektor Smith-Hieftie).

Interferencje chemiczne

Interferencje chemiczne w większości są specyficzne dla poszczególnych pierwiastków. Są one powodowane przez reakcje chemiczne, które mogą zachodzić podczas transportu, atomizacji i odparowania próbki. Ze względu na fakt, że korekcje te są wywołane obecnością w próbce – poza oznaczanym pierwiastkiem – innych składników, są one nazywane efektami matrycowymi. Do najważniejszych interferencji chemicznych należy¹⁵:

- tworzenie związków analizowanego pierwiastka, różniących się lotnością i trwałością termiczną,

- zmiana stopnia dysocjacji termicznej w zależności od składu roztworu,

- częściowa jonizacja otrzymanych atomów.

Aby rozdzielić atomy analitu i interferentów in situ przed etapem atomizacji, w metodzie GF AAS stosowany jest odpowiedni program temperaturowy pieca grafitowego. By efektywnie usunąć z atomizera pierwiastki przeszkadzające, niezbędne jest zastosowanie możliwie najwyższej temperatury pirolizy, ze zwróceniem uwagi na lotność analitu. By wyznaczyć optymalną temperaturę pirolizy, wyznaczana jest krzywa pirolizy. Uzyskuje się ją poprzez wykreślenie zależności absorbancji zintegrowanej wyznaczonej przy optymalnej temperaturze atomizacji od temperatury. Każdy pierwiastek może występować w różnych postaciach chemicznych, które często znacząco się różnią właściwościami fizycznymi, dlatego też krzywe mają różny przebieg w zależności od formy pierwiastka w próbce. Jeżeli krzywa pirolizy jest wyznaczona na podstawie analizy wzorca, nie może być gwarantowane, że pierwiastek w obecności matrycy będzie zachowywał się tak samo. By wyeliminować tę niepewność oraz by uzyskać kontrolę nad formą, w jakiej występuje analit, stosowane są dodatki chemiczne, które powodują ujednolicenie fizycznych i chemicznych właściwości roztworów do kalibracji i próbek. Tę procedurę nazywa się modyfikacją chemiczną¹⁶. W większości przypadków głównym celem modyfikacji jest przekształcenie analitu w możliwie najbardziej stabilną termicznie formę, co umożliwia rozdzielenie analitu i interferentów w etapie pirolizy.

Należy zaznaczyć, że dodatkowi dużych ilości modyfikatora (około 100 razy większy od stężenia analitu) towarzyszą zamierzone efekty, efekty uboczne i określone wpływy niekorzystne.

Modyfikator wpływa na analit w różnorodny sposób. Między innymi stabilizuje on pierwiastki lotne i zwiększa lotność analitu podczas atomizacji, co umożliwia zastosowa-

nie niskiej temperatury atomizacji. Podobne efekty można zaobserwować dla matrycy. Przede wszystkim modyfikator może zwiększać lotność interferujących zanieczyszczeń. Na przykład klasyczny modyfikator NH_4NO_3 efektywnie usuwa chlorki w temperaturze 200°C . Do tych celów zastosowano też inne modyfikatory: HNO_3 , kwasy organiczne, sole amonowe itp. Odparowanie problematycznych matryc, jak np. krzemianów i GaAs, może odbywać się w obecności takich modyfikatorów jak: (odpowiednio) NH_4F lub HBF_4 i NH_4Cl ^{17,18}. Inną rolą modyfikatora jest chemiczna transformacja określonych składników interferujących w formy mniej niekorzystne. Na przykład obecność Na_2SO_4 jest przyczyną dużego tła, a przy analizie selenu obserwowane są jego straty. Mieszanina azotanów Pd+Mg+Ba wpływa na termiczną stabilność analitu i blokuje interferent w postaci mniej niekorzystnego BaSO_4 ¹⁹.

Wspomniano tylko o niektórych aspektach stosowania modyfikatorów. Przy oznaczaniu określonego pierwiastka niezbędne jest zastosowanie dostosowanego do niego modyfikatora, który umożliwia precyzyjne i dokładne analizy.

Idealny modyfikator powinien mieć następujące cechy²⁰:

- Powinno być możliwe podgrzanie go do możliwie wysokiej temperatury. W wielu przypadkach niezbędne jest usunięcie dużych ilości soli, takich jak chlorek sodu, lub matrycy organicznej. By znacząco zredukować wpływy interferentów, często niezbędne jest zastosowanie temperatury pirolizy powyżej 1000°C .

- Modyfikator powinien stabilizować możliwie jak najwięcej pierwiastków – powinien być uniwersalny.

- Powinien być dostępny w czystej postaci, by nie zawyżać poziomu ślepej próby.

- Modyfikator nie powinien ograniczać ilości odpaleń kuwety grafitowej.

Najwięcej z tych kryteriów spełnia mieszanina azotanu palladu i azotanu magnezu (modyfikator Pd-Mg) zaproponowana przez Schlemmera i Welza w 1986 r.²¹.

Optimalizacja programu temperaturowego pieca grafitowego. Dobór modyfikatora

W celu określenia optymalnych temperatur pirolizy i atomizacji wy-

szczych pirolizy w porównaniu z metodą bez dodatku modyfikatora.

Zastosowanie modyfikatora fosforanowo-magnezowego nie umożliwia zastosowania wyższej temperatury pirolizy, można natomiast znacząco

Tabela 2

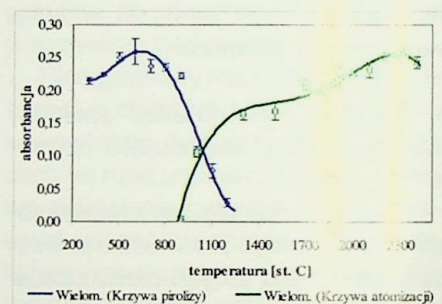
Warunki wyznaczania krzywych pirolizy i atomizacji
Conditions for outlining pyrolysis and atomisation curves

Temperatura [°C]	Bez modyfikatora		Pd + $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$		$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ + $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	
	Krzywa pirolizy	Krzywa atomizacji	Krzywa pirolizy	Krzywa atomizacji	Krzywa pirolizy	Krzywa atomizacji
Pirolizy		600		900		700
Atomizacji	2200		2200		2200	

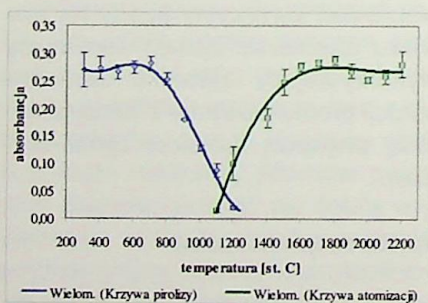
znaczono krzywe pirolizy i atomizacji. Aby jednocześnie dobrać odpowiedni modyfikator, zarejestrowano trzy zestawy krzywych:

- bez modyfikatora,
- w obecności modyfikatora palladowo-magnezowego (0,1% Pd + 0,06% $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$),
- w obecności modyfikatora fosforanowo-magnezowego (0,5% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ + 0,15% $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$).

Krzywe przedstawiono na ryc. 17–19. Krzywe te wykreślano na pod-

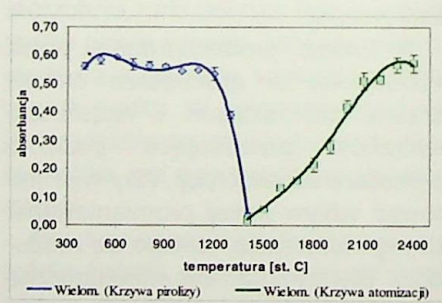


Ryc. 17. Krzywe pirolizy i atomizacji Pb dla próbki konopi wyznaczone bez modyfikatora
Fig. 17. Pyrolysis and atomisation curves for cannabis sample outlined without modifier



Ryc. 18. Krzywe pirolizy i atomizacji Pb dla próbki konopi. Zastosowano modyfikator fosforanowo-magnezowy

Fig. 18. Pyrolysis and atomisation curves for cannabis sample. Phosphate and magnesium modifier was used



Ryc. 19. Krzywe pirolizy i atomizacji Pb dla próbki konopi. Zastosowano modyfikator palladowo-magnezowy

Fig. 19. Pyrolysis and atomisation curves for cannabis sample. Palladium and magnesium modifier was used

obniżyć temperaturę atomizacji o 600°C .

Odmienne zachowanie analitu można obserwować w przypadku modyfikatora palladowo-magnezowego. Zestawienie możliwych do zastosowania temperatur pirolizy i atomizacji z użyciem modyfikatorów zamieszczono w tabeli 3.

stawie wyników analiz próbki konopi po mineralizacji.

Warunki wyznaczania krzywych zamieszczono w tabeli 2.

Porównanie trzech zestawów krzywych wskazuje, że użycie modyfikatorów umożliwia zastosowanie niższych temperatur atomizacji i wyż-

Tabela 3
Temperatury pirolizy i atomizacji stosowane w obecności różnych modyfikatorów

Pyrolysis and atomisation curves used in presence of different modifiers

Modyfikator	Temperatura pirolizy [°C]	Temperatura atomizacji [°C]
Brak	800	2200
Palladowo-magnezowy	1100	2300
Fosforanowo - magnezowy	700	1600

Ze względu na skomplikowaną matrycę mineralizatów próbek konopi szczególnie istotne jest, by temperatura pirolizy była możliwie najwyższa, co prowadzi do znacznego uproszczenia matrycy próbek. Dlatego też w analizie zastosowano modyfikator palladowo-magnezowy.

Wpływ matrycy na sygnał generowany dla ołowiu

Ponieważ mineralizator konopi ma skomplikowaną matrycę mineralizatu konopi postanowiono zbadać, czy wpływa ona na sygnał rejestrowany dla ołowiu. W tym celu przygotowano serię wzorców, w których stężenie ołowiu wynosiło 20 µg/l. Wzorce różniły się matrycą. Matrycą pierwszej serii była woda, drugiej – 20% kwas azotowy (V), trzeciej – 20% kwas azotowy (V) oraz 100 mg/l Ca i 10 mg/l Mg, czwartej – 20% kwas azotowy (V) oraz 300 mg/l Ca i 30 mg/l Mg, piątej – 20% kwas azotowy (V) oraz 500 mg/l Ca i 50 mg/l Mg, szóstej – 20% kwas azotowy (V) oraz 1500 mg/l Ca i 150 mg/l Mg. Wszystkie próbki przygotowano trzykrotnie. Uzyskane wyniki zamieszczono na ryc. 20.

Obecność w próbce kwasu azotowego (V) o stężeniu 20 % powoduje obniżenie sygnału aż o 26%. Zmiana lepkości roztworu spowodowana dodatkiem kwasu może niekorzystnie wpływać na etap parowania, co ogranicza ilość analitu w etapie atomizacji. Dodatek wapnia i magnezu o stężeniu odpowiednio 100 i 10 mg/l powoduje dalsze osłabianie

modyfikator matrycy.

Przeprowadzone badania wskazują, że zmiany matrycy próbki oraz zmiany stężenia poszczególnych składników matrycy mają istotny wpływ na wielkość sygnału obserwowanego dla ołowiu. Dlatego też niezbędne jest opracowanie takiej metody analitycznej, która umożliwiałaby dokładne i precyzyjne pomiary.

Minimalizacja wpływów matrycy

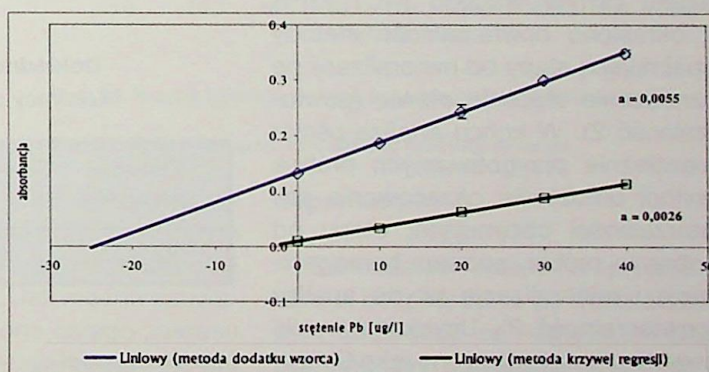
W technice GF AAS wpływy matrycy minimalizuje się przede wszystkim przez odpowiedni dobór modyfikatora. Jednak nie zawsze modyfikator umożliwia usunięcie wpływu wszystkich składników matrycy.

sygnału o kolejne 15%, jednak dodatek wyższych stężeń tych pierwiastków prowadzi do istotnego wzrostu sygnału. Można przypuszczać, że magnez w stężeniu, co najmniej 30 mg/l zachowuje się jak

Technika GF AAS jest techniką jednopierwiastkową i istotne jest, by czas analizy był jak najkrótszy. Kluczowym elementem metody wpływającym na czas trwania analizy jest technika kalibracji.

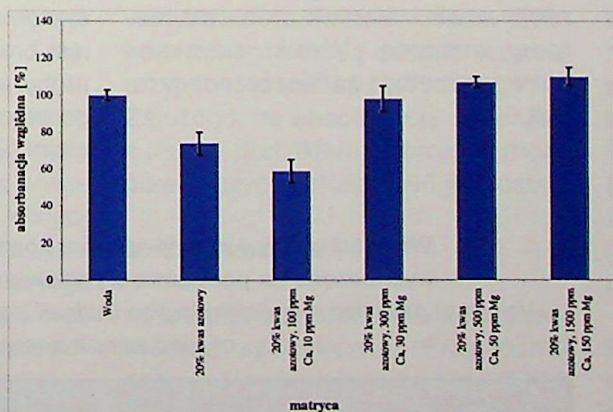
Metoda krzywej kalibracji umożliwia stosunkowo najszybszą analizę wielu próbek i jest preferowana w rutynowych oznaczeniach. Jednak zastosowanie jej nie zawsze jest możliwe. Dzieje się tak wtedy, gdy składniki matrycy mają istotny wpływ na nachylenie krzywej kalibracji, czyli czułość metody. W takich przypadkach zaleca się stosowanie metody dodatku wzorca, czyli indywidualnej kalibracji dla każdej próbki.

By sprawdzić, czy możliwe jest oznaczanie ołowiu w próbkach konopi metodą krzywej kalibracji, przygotowano dwa zestawy krzywych kalibracji oparte na wzorcach wodnych oraz na metodzie dodatku wzorca. Uzyskane krzywe zamieszczono na ryc. 21.



Ryc. 21. Porównanie nachyleń krzywych kalibracji wyznaczonych dwoma metodami

Fig. 21. Comparison of two calibration curves outlined with two methods



Ryc. 20. Wpływ matrycy na intensywność sygnału ołowiu
Fig. 20. Matrix influence on intensity of lead signal

Nachylenie krzywych kalibracji (a) różni się istotnie, bo aż o ponad 100%. Wskazuje to na konieczność stosowania metody dodatku wzorca w rutynowej pracy analitycznej. Koszt uzyskania dokładnych i precyzyjnych wyników analiz to kilkukrotne wydłużenie czasu analizy i większe koszty związane z eksploatacją aparatu oraz odczynników.

Walidacja metody

Precyzja

(powtarzalność i odtwarzalność)

Precyzja spektrometru GF AAS niestety często nie jest zbyt dobra. Dlatego przyjęto, że analizy będą wykonywane przy precyzji pojedynczych pomiarów (trzy powtórzenia dla próbki) nie większej od 5% CV.

Ośmiokrotna analiza tej samej próbki konopi metodą dodatku wzorca pozwoliła na określenie powtarzalności tej techniki pomiaru (powtarzalność 1). Poprzez analizę ośmiu niezależnie przygotowanych próbek ma-

nych poziomów stężeń. Materiały referencyjne przygotowano identycznie jak próbki konopi, z pominięciem etapu homogenizacji. Ze względu na używane zbyt wysokie wartości absorpcji niezbędne było odpowiednie rozcieńczenie próbek CTA OTL 1. Analizie poddano po osiem niezależnie przygotowanych próbek każdego z materiałów. Uzyskane wyniki zamieszczono w tabeli 5.

Uzyskane wyniki oznaczania ołowiu w materiałach certyfikowanych nie różnią się istotnie od wartości certyfikowanych. Opracowaną metodę zatem można uznać za dokładną.

Granica wykrywalności

Wyznaczenie granicy wykrywalności i oznaczalności metodą wizualną przeprowadzono analogicznie, jak w przypadku walidacji metody ICP-OES.

Na rycinach 23–25 zamieszczono widma uzyskane dla różnych stężeń ołowiu.

Na podstawie wizualnej oceny widm stwierdzono, że sygnał analitu daje się wyodrębnić z poziomu szumów przy stężeniu Pb równym 2 µg/l, natomiast oznaczenie ilościowe jest możliwe przy stężeniu 3 µg/l.

Wartości granicy wykrywalności i oznaczalności wyznaczone dwiema metodami znacząco się różnią. Otóż

Powtarzalność i odtwarzalność metody oznaczania ołowiu techniką GF AAS
Repeatability and reproducibility of lead determination method with GF AAS technique

	Powtarzalność 1			Powtarzalność 2			Powtarzalność 3			Odtwarzalność		
	Średnia	SD	CV	Średnia	SD	CV	Średnia	SD	CV	Średnia	SD	CV
Pb [ng/g]	3,06	0,08	2,6	2,11	0,07	3,2	3,09	0,16	5,1	3,1	0,10	3,5

teriału certyfikowanego INCT MPH 2 określono powtarzalność metody obejmującą etapy od mineralizacji po oznaczenie stężenia ołowiu (powtarzalność 2). W końcu analiza ośmiu niezależnie przygotowanych próbek konopi umożliwiła oszacowanie powtarzalności obejmującej etapy od pobrania próbki, poprzez homogenizację i mineralizację aż do analizy (powtarzalność 3). Uzyskane wyniki powtarzalności wyrażone jako CV zamieszczono w tabeli 4.

Odtwarzalność metody wyznaczono na podstawie wyników analizy ośmiu niezależnie przygotowanych próbek konopi poddanych analizie w różnych dniach.

Wartości powtarzalności i odtwarzalności metody oznaczania ołowiu można uznać za zadowalające, gdyż są mniejsze od 6% CV lub zbliżone do tej wartości.

Dokładność

Dokładność metody wyznaczono analizując dwa materiały certyfikowane, w których zawartość ołowiu znacząco się różni. Pozwalało to na wyznaczenie dokładności dla dwóch róż-

i oznaczalności

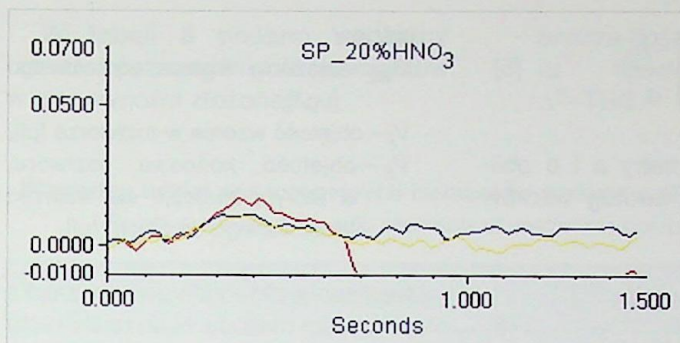
Granice wykrywalności (GW) i oznaczalności (GO) wyznaczono dwiema metodami: na podstawie wyników analizy ślepych prób oraz metodą wizualną. Wyniki uzyskane pierwszą metodą zamieszczono w tabeli 6.

wartość GW i GO obliczona na podstawie ślepej próby jest w tym przypadku bardziej wiarygodna. Wynika to z faktu, że ocena wizualna daje informacje na temat bezwzględnego stężenia, jakie możemy wykryć. Nie jest brany pod uwagę poziom ślepej próby. W przypadku skomplikowanego procesu przygotowania próbki istnieje niebezpieczeństwo kontamina-

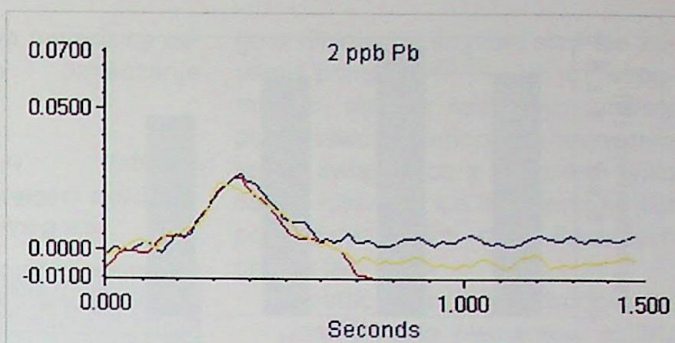
Wartości granicy wykrywalności i oznaczalności metody
wyznaczone na podstawie wyników analizy ślepych prób

Values of detection and determination limits of a method estimated upon results of blind sample analysis

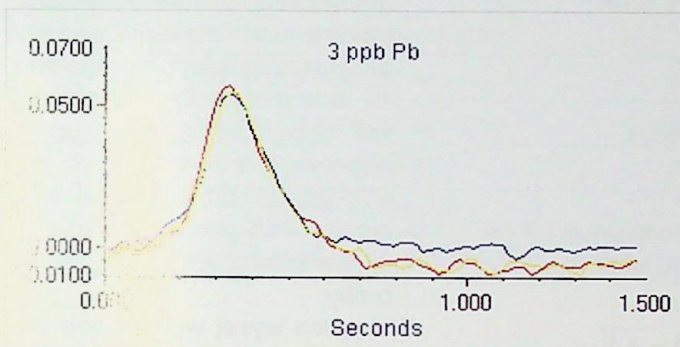
Pierwiastek	Średnie stężenie [µg/l]	SD [µg/l]	GW [µg/l]	GO [µg/l]
Pb	2,99	0,54	4,60	8,36



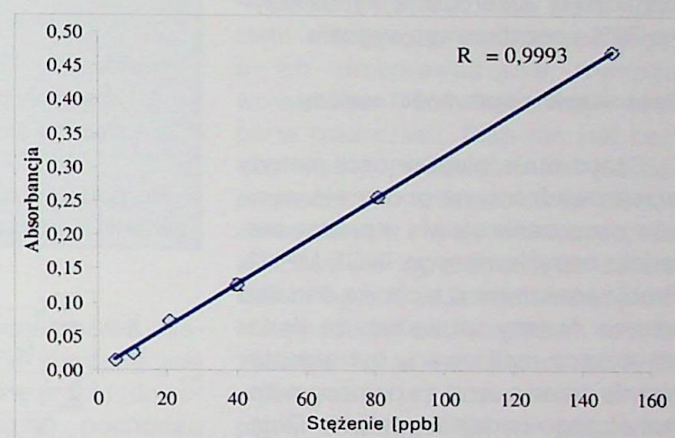
Ryc. 22. Sygnał ołowiu uzyskany dla ślepej próby
Fig. 22. Lead signal acquired for blind sample



Ryc. 23. Sygnał uzyskany dla próbki, w której stężenie ołowiu wynosiło 2 $\mu\text{g/l}$
Fig. 23. Signal acquired for sample with lead concentration of 2 $\mu\text{g/l}$



Ryc. 24. Sygnał uzyskany dla próbki, w której stężenie ołowiu wynosiło 3 $\mu\text{g/l}$
Fig. 24. Signal acquired for sample with lead concentration of 3 $\mu\text{g/l}$



Ryc. 25. Krzywa kalibracji służąca do wyznaczania zakresu prostoliniowości
Fig. 25. Calibration curve for delimiting rectilinearity range

cji i poziom ślepej próby determinuje możliwości wykrywcze metody.

Zakres prostoliniowy i roboczy krzywych kalibracyjnych

Wyznaczanie zakresu prostoliniowości przy walidacji metody dodatku wzorca jako metody oznaczania ołowiu ma dostarczyć informacji, dla jakiego zakresu absorbancji metoda wykazuje prostoliniową zależność od stężenia. Prostoliniowość krzywej kalibracji wyznaczano na podstawie wyników analizy sześciu wzorców o stężeniu ołowiu mieszczącym się w zakresie 5–150 $\mu\text{g/l}$. Matrycą wszystkich wzorców był 20-procentowy kwas azotowy (V). Dla każdej próbki wykonano trzy powtórzenia analizy. Wstępne oznaczenia ołowiu w kilkunastu próbkach konopi wskazywały, że jego stężenie nie przekracza 50 $\mu\text{g/l}$, więc nie było uzasadnione badanie prostoliniowości w szerszym zakresie.

Uzyskaną krzywą kalibracji wraz z jej współczynnikiem korelacji zamieszczono na ryc. 25.

Współczynnik korelacji wyznaczonej krzywej (R) wskazuje, że w całym badanym zakresie krzywa kalibracji jest prostoliniowa. Jak można zauważyć, nie wyznaczono całego zakresu prostoliniowości – nie obserwuje się granicy, gdzie krzywa przestaje być prostoliniowa.

Jako zakres roboczy wybrano zakres absorbancji 0–0,40. W rutynowych oznaczeniach ołowiu w próbkach konopi metodą dodatku wzorca, przyjęto dodatek 10 $\mu\text{g/l}$ i 20 $\mu\text{g/l}$ Pb. Założono, że absorbancja dla próbki z drugim dodatkiem wzorca nie może przekroczyć wartości 0,40 jednostki.

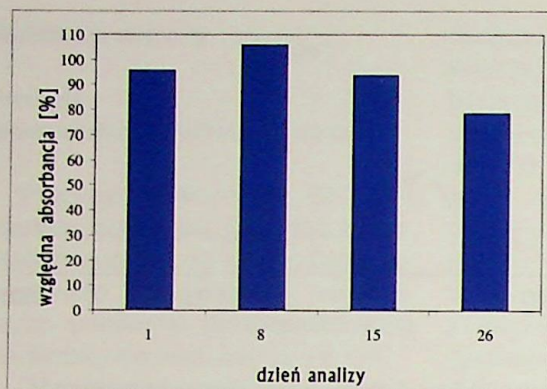
Selektywność

Metoda absorpcji atomowej jest metodą specyficzną. Przy oznaczaniu ołowiu, stosując linię 283,3 nm nie ma interferentów, mogących powodować zakłócenia spektralne.

Odporność

Oznaczanie ołowiu w próbkach konopi bezpośrednio po mineralizacji było utrudnione ze względu na brak systemu do mineralizacji w Katedrze i Zakładzie Chemii Nieorganicznej i Analitycznej Wydziału Farmaceutycznego Akademii Medycznej w Warszawie, dlatego też szczególnie istotne było sprawdzenie stabilności ołowiu w próbkach po mineralizacji. Badania te przeprowadzono, analizując co kilka dni ten sam mineralizat konopi oraz próbkę kontrolną (wzorec ołowiu). Następnie wyniki wystandaryzowano w odniesieniu do próbki kontrolnej. Uzyskane wyniki przedstawiono na ryc. 27.

W ciągu pierwszych 15 dni ołów jest stabilny – absorbancja względna odbiega od oryginalnego sygnału maksymalnie o $\pm 6\%$. Zatem można uznać, że ołów w próbkach po mineralizacji jest stabilny przez okres do



15 dni. W 26 dniu po mineralizacji oznaczona absorbancja wynosiła tylko 79% początkowego sygnału.

Szacowanie niepewności metody

Szacowanie niepewności metody przeprowadzono na podstawie wyników oznaczania ołowiu w próbce materiału certyfikowanego INCT MPH2. Próbkę analizowano techniką dodatku wzorca. Należy zauważyć, że dodatek wzorca realizowany był automatycznie przez aparat za pomocą automatycznego podajnika próbek. Objętość próbki dozowanej do pieca wynosiła 40 μl i obejmowała ona próbkę, modyfikator, wzorzec główny ołowiu oraz wodę dejonizowaną.

Przeprowadzono szacowanie niepewności każdego z etapów metody.

Na początku opracowano model matematyczny, według którego obliczane jest stężenie ołowiu w analizowanej próbce. Analiza wykonywana była techniką wielokrotnego dodatku wzorca, w wyniku której otrzymano prostoliniowy wykres zależności absorbancji od stężenia. Stężenie ołowiu w próbce obliczane jest poprzez ekstrapolację prostej do przecięcia z osią X.

Równanie prostej przedstawia wzór 4.

$$A = ac + b \quad (4)$$

gdzie:

A – absorbancja,

a – nachylenie prostej,

c – stężenie ołowiu,

b – punkt przecięcia z osią Oy.

Po założeniu $A = 0$ wyznaczono stężenie ołowiu w próbce, co przedstawia równanie 5.

$$c = \frac{-b}{a} \quad (5)$$

Parametry a i b oblicza się według wzorów 6 i 7.

$$a = \frac{\sum (c - \bar{c})(A - \bar{A})}{\sum (c - \bar{c})^2} \quad (6)$$

$$b = \bar{A} - a\bar{c} \quad (7)$$

gdzie:

$\bar{A}$ – absorbancja średnia,

$\bar{c}$ – stężenie średnie.

Po podstawieniu wzorów 6 i 7 do równania 5 otrzymano wzór 8.

$$c_v = \frac{\bar{A} - \left[\frac{\sum (c - \bar{c})(A - \bar{A})}{\sum (c - \bar{c})^2} \right] * \bar{c}}{\frac{\sum (c - \bar{c})(A - \bar{A})}{\sum (c - \bar{c})^2}} \quad (8)$$

By przekształcić stężenie wyrażone w jednostkach mg/l na wyrażone w jednostkach mg/kg, należy uwzględnić masę próbki oraz objętość kolby, w której ją przygotowano. W tym celu należy wzór 8 podstawić do wzoru 9.

$$C = \frac{c_v * V_p}{m} \quad (9)$$

gdzie:

C – wartość stężenia [mg/kg],

c_v – wartość stężenia [$\mu\text{g/l}$],

V_p – objętość kolby, w której przygotowano próbkę [ml],

m – masa próbki [mg].

Należy dodatkowo uwzględnić fakt, że dodane do próbki wzorce zostały przygotowane przez rozcieńczenie z odpowiedniego wzorca wyjściowego. Stężenie dodanego wzorca wyrażone jest wzorem 10.

$$c = \frac{C_{wz} * V_i}{V_k} \quad (10)$$

gdzie:

C_{wz} – stężenie wzorca wyjściowego [$\mu\text{g/l}$],

V_i – objętość wzorca w roztworze [μl],

V_k – objętość końcowa roztworu, w którym znajduje się wzorzec (dozowanego do pieca) [μl].

Następnie zidentyfikowano źródła niepewności metody. Należą do nich:

- niepewność wagi, na której sporządzano naważki,
- niepewność kolby, w której przygotowano próbkę do analizy,
- niepewność stężenia wzorca głównego ołowiu, z którego aparat automatycznie przygotowywał rozcieńczenia 1:1 i 20 $\mu\text{g/l}$,
- niepewność dozowania przez aparat objętości roztworu do pieca,
- niepewność pomiaru absorbancji dla wzorców, próbki i ślepej próby.

Wszystkie wyżej wymienione elementy oprócz niepewności pomiaru absorbancji podlegają prostokątnemu rozkładowi prawdopodobieństwa.

Niepewność standardowa dla absorbancji jest równa odchyleniu standardowemu.

Za pomocą arkusza kalkulacyjnego stworzonego w programie Microsoft Excel obliczono niepewność stężeń wzorca ołowiu w poszczególnych roztworach. Ze względu na brak danych dotyczących precyzji pobierania przez automatyczny podajnik próbek objętości przyjęto, że niepewność dozowania w zakresie 4–40 μl wynosi 5%.

W tabeli 7 zamieszczono wartość niepewności standardowej i rozszerzonej metody oznaczania ołowiu techniką GF AAS.

Tabela 7

Wartości względnej procentowej niepewności standardowej (U) i rozszerzonej (U_r) metody oznaczania ołowiu techniką GF AAS

Values of relative percentage standard uncertainty (U) and extended (U_r) method of lead determination with GF AAS technique

Stężenie [mg/kg]	U [%]	U_r [%]
2,08	10,1	20,2

W tabeli 8 podano względny udział poszczególnych elementów w niepewności złożonej.

– analiza ilościowa mająca na celu ilościowe oznaczenie Δ^9 -THC.

Tabela 8

Względny udział poszczególnych elementów metody w niepewności złożonej
Relative share of specific elements of method in complex uncertainty

Element metody	Wartość %
Stężenie wzorca 1 [$\mu\text{g/l}$]	–
Stężenie wzorca 2 [$\mu\text{g/l}$]	0,2
Stężenie wzorca 3 [$\mu\text{g/l}$]	27,4
Absorbancja uzyskana dla próbki	22,1
Absorbancja uzyskana dla wzorca 2	1,0
Absorbancja uzyskana dla wzorca 3	4,81
Masa próbki [g]	<0,1
Objętość próbki [ml]	<0,1
Zawartość ołowiu w ślepej próbce [$\mu\text{g/l}$]	1,3

W sumie 70 % udziału w niepewności metody ma precyzja aparatu. Niestety, zmniejszenie niepewności tej metody jest trudne (jest to zależne od producenta i serwisu).

Analiza porównawcza próbek ziela konopi

Jak widać z pierwszej części niniejszego artykułu, bardzo ważne w analizie składu pierwiastkowego konopi jest prawidłowe dobranie materiału. Próbki muszą mieć najbardziej jak to tylko możliwe podobny skład botaniczny. W praktyce ślady trafiające do laboratorium kryminalistycznego mają różną postać. Najczęściej są to:

- konopie rozdrobnione pochodzące od dealera,
- konopie rozdrobnione pochodzące od użytkownika,
- całe rośliny lub ich części pochodzące od dealera,
- całe rośliny konopi pochodzące z nielegalnej uprawy.

Rutynowo w laboratoriach kryminalistycznych wykonywane są dwa rodzaje badań:

- analiza jakościowa mająca na celu wykrycie Δ^9 -THC,

Coraz częściej jednak przed ekspertami kryminalistyki stawiane jest pytanie, czy nadesłane próbki (dowodowa i porównawcza) pochodzą z jednego źródła.

Zdarza się tak, że zabezpieczane są próbki (działki) konopi od użytkowników na terenie miasta, dzielnicy itp., a po pewnym czasie zatrzymywany jest dealer wraz ze znaczną ilością konopi (część może być jeszcze poporcjowana). Pytania w takiej sytuacji nasuwają się same:

1. Czy wszystkie próbki są do siebie podobne?
2. Czy mogą pochodzić od zatrzymanego dealera?

Jeśli odpowiedzi na powyższe pytania (w całości lub części) są negatywne, powstaje dodatkowy problem: ilu dealerów (źródeł konopi) jest na danym terenie?

Aby móc w całości lub częściowo odpowiedzieć na przykładowe pytania, muszą być wykonane badania, począwszy od oznaczenia Δ^9 -THC, poprzez badania mikroskopowe składu botanicznego, a skończywszy na badaniach porównawczych składów pierwiastkowych.

Oznaczanie Δ^9 -THC wykonywane jest poza pracownią, w której prowadzony jest ten temat badawczy, dlatego

go w niniejszym artykule etap ten zostanie pominięty^{22,23}. Jak już wspomniano, etapem następnym analizy porównawczej konopi (za wyjątkiem spraw związanych z badaniem tylko całych roślin lub ich fragmentów) jest porównanie takich cech fizycznych próbek jak:

- postać (stan rozdrobnienia, identyfikacja elementów rośliny itp.),
- barwa,
- występowanie specyficznych zanieczyszczeń.

Badania te wykonuje się z użyciem mikroskopu stereoskopowego, a ich przeprowadzenie wymaga wprawnego i doświadczonego eksperta oraz czasu. Etap ten jest bardzo istotny, ponieważ może już doprowadzić do zróżnicowania próbek dowodowych i porównawczych, co w konsekwencji prowadzi do zakończenia badań. Jeżeli natomiast próbki są podobne pod względem cech fizycznych oraz zawartości Δ^9 -THC, wykonywane są oznaczenia składu pierwiastkowego. Na tym etapie badań próbki uznawane są za podobne, jeśli zawierają dokładnie te same substancje chemiczne. Jeżeli jakaś substancja obecna jest tylko w jednej z porównywanych próbek, uznaje się, że próbki są różne i dalsze porównywanie nie jest wykonywane. Jeżeli próbki są podobne pod względem składu jakościowego, to porównywane jest ilościowy skład chemiczny.

Należy wspomnieć o problemie bardzo często pojawiającym się w codziennej pracy eksperta kryminalistyki, jakim jest ilość próbek do analizy. Bardzo często ilość, którą mają do dyspozycji, jest niewystarczająca do wykonania pełnej analizy określoną metodą analityczną. Dlatego należy podkreślić, że minimalna masa próbki konopi do oznaczenia składu pierwiastkowego to 0,400 g, dlatego też w uzasadnionych przypadkach można łączyć próbki (oczywiście osobno dowodowe i osobno porównawcze).

Przy prowadzeniu tej pracy naukowo-badawczej, by sprawdzić, czy porównanie składu pierwiastkowego próbek prowadzi do poprawnych

Tabela 9

Wyniki oznaczeń próbek porównawczych konopi włóknistych z Mleczeza
Results of determination of hemp reference samples from Mleczeza

Pierwiastek	Stężenie [mg/kg]					Zakres zmienności
	Próbka 1	Próbka 2	Próbka 3	Średnia	SD	
B	33	34	36	34	1	33 ÷ 35
Ba	6,3	6,2	6,8	6,4	0,3	6,1 ÷ 6,7
Ca	195 47	198 68	194 26	196 14	228	19386 ÷ 19842
Cu	16,9	14,6	15,1	15,5	1,2	14,3 ÷ 16,7
Fe	198	201	211	203	7	196 ÷ 210
Mg	399 8	403 9	409 8	404 5	50	3995 ÷ 4095
Mn	184	187	191	187	3	184 ÷ 190
Pb	0,21	0,20	0,25	0,22	0,03	0,19 ÷ 0,25
Sr	35	38	42	39	3	35 ÷ 42
Zn	69	71	65	69	3	66 ÷ 72

wniosków, posłużono się próbkami konopi włóknistych. Ze względu na dostęp do plantacji tych konopi, jednoznaczne było źródło pochodzenia próbek. Na wstępie badań zebrane z pól rośliny suszono na wolnym powietrzu przez 30 dni. Następnie z roślin pobrane zostały próbki kwiatostanów, liści i nasion, czyli te fragmenty, które najczęściej występują w próbkach rzeczywistych. Próbki te po zmieszaniu dały około 15 gramów materiału do dalszych badań. Następnie materiał został podzielony mniej więcej na pół. W ten sposób uzyskano dwie próbki konopi włóknistych pochodzących z tej samej partii. Jedna z nich została oznaczona jako materiał dowodowy, a druga jako materiał porównawczy. Próbki dowodową i porównawczą poddano analizie porównawczej. Po oględzinach fizycznych obydwu próbek stwierdzono, że są one podobne. Następnie do oznaczenia składów pierwiastkowych materiałów dowodowego i porównawczego pobrano i przygotowano po trzy niezależne próbki. W tabelach 9 i 10 przedstawiono wyniki oznaczeń trzech niezależnych próbek porównawczych i trzech niezależnych próbek dowodowych. Ponadto przyjęto, że na tym etapie badań zakres zmienności zawartości pierwiastka w próbce dotyczyć będzie tylko materiału porównawczego i obliczany będzie wg wzoru:

$$\text{zakres zmienności} = \text{średnia} \pm \text{SD}$$

W próbkach porównawczej i dowodowej konopi włóknistych z Mleczeza zawartość ołowiu była na granicy wykrywalności. W obydwu porównywanych próbkach ilościowe zawartości pierwiastków są zbliżone, tzn. stężenia poszczególnych pierwiastków w próbkach „owodowych” (za wyjątkiem żelaza) mieszczą się w zakresach zmienności tych pierwiastków w próbkach porównawczych.

W tym miejscu należy wyjaśnić, że żelazo, jak wykazują badania innych śladów kryminalistycznych, jest powszechnie występującym zanie-

czyszczeniem i jego dopuszczalna zmienność w poszczególnych próbkach może wymagać przyjęcia innego podejścia (zakres zmienności zwiększony o $2SD$ lub $3SD$). Problem ten będzie jeszcze badany w czasie dalszych etapów pracy.

Podobną procedurę porównywania próbek zastosowano również dla próbek konopi narkotycznych. Na wstępie badań próbkę główną przy-

gotowywano poprzez zmieszanie kilku próbek konopi pochodzących z jednej sprawy, w których wykryto Δ^9 -THC. Z uzyskanym materiałem postępowano identycznie jak w przypadku próbki konopi włóknistych, przy czym znacznie więcej czasu zabrały badania mikroskopowe. Uzyskane wyniki oznaczeń składów pierwiastkowych zamieszczono w tabelach 11 i 12.

Tabela 10

Wyniki oznaczeń próbek dowodowych konopi włóknistych z Mleczeza
Results of determination of hemp evidential samples from Mleczeza

Pierwiastek	Stężenie [mg/kg]				
	Próbka 1	Próbka 2	Próbka 3	Średnia	SD
B	34	35	37	35	2
Ba	6,0	6,2	6,3	6,2	0,2
Ca	19684	19801	19210	19565	313
Cu	16,4	15,1	14,8	15,4	0,9
Fe	191	199	188	193	6
Mg	3889	3992	4122	4001	117
Mn	178	182	191	184	7
Pb	0,24	0,21	0,23	0,23	0,02
Sr	34	35	43	37	5
Zn	66	70	62	66	4

Wyniki analiz próbek porównawczych konopi „narkotycznych”
Results of analysis of „narcotic” reference hemp

Pierwiastek	Stężenie [mg/kg]					
	Próbka 1	Próbka 2	Próbka 3	Średnia	SD	Zakres zmienności
B	81	74	78	78	3	75 – 81
Ba	30,0	27,8	26,8	28,2	1,6	26,6 – 29,8
Ca	41214	37686	39675	39525	1769	37756 – 41294
Cu	21,4	21,1	21,4	21,3	0,2	20,9 – 21,5
Fe	928	889	927	915	22	893 – 937
Mg	5998	5690	5872	5853	155	5698 – 6008
Mn	118,2	121,7	136,3	125,4	9,6	115,8 – 135,0
Pb	0,50	0,45	0,48	0,48	0,03	0,45 – 0,51
Sr	91	83	91	88	5	83 – 92
Zn	71	74	72	72	1	71 – 73

Tabela 11

Analiza porównawcza próbek, gdy ilość próbki porównawczej jest duża, a próbki dowodowej – mała

Strategia porównywania próbek opisana powyżej pozwala na porównywanie zdecydowanej większości próbek konopi. Problemy pojawiają się w sytuacji, gdy dostępna jest niewielka ilość materiału dowodowego (poniżej 0,400 g). W tym przypadku przygotowanie trzech niezależnych próbek nie jest możliwe, dlatego też z materiału porównawczego pobiera się i poddaje analizie trzy niezależne próbki, a z materiału dowodowego jedną. Oczywiście waga każdej próbki porównawczej musi być taka sama jak próbki dowodowej. Wyniki w tym przypadku podano na przykładzie konopi włóknistych w tabeli 13.

W tym przypadku Ba, Fe i Sr w próbce dowodowej nie mieszczą się w zakresie zmienności próbki porównawczej, przy czym nie są to wyniki istotnie różne.

Należy zaznaczyć, że w przypadku próbek, których waga znacząco będzie mniejsza od 400 mg (przy niezmiennych objętościach roztworów określonych przez metodę) będą również zmieniać się granice wykrywalności i oznaczalności, a w konsekwencji niektóre pierwiastki śladowe nie będą już wykrywane. Związane z tym będzie również zmniejszenie się mocy wnioskowania.

Składy pierwiastkowe próbek konopi pochodzących z wykonanych ekspertyz

W tabelach 14–19 zamieszczono wyniki oznaczeń pierwiastków w próbkach konopi pochodzących z różnych miejsc Polski. Wszystkie analizowane próbki poza zaznaczonymi pochodzą z nielegalnych upraw. Należy zaznaczyć, że sprawy trafiające do laboratorium kryminalistycznego mogły zawierać więcej niż jedną próbkę. W przypadku konopi pochodzących z plantacji próbki pobierano z różnych miejsc.

Wyniki analiz próbek dowodowych konopi „narkotycznych”
Results of analysis of „narcotic” evidential hemp

Tabela 12

Pierwiastek	Stężenie [mg/kg]				
	Próbka 1	Próbka 2	Próbka 3	Średnia	SD
B	75	76	77	76	1
Ba	25,6	26,5	27,2	26,4	0,8
Ca	38437	40041	41165	39881	1371
Cu	21,7	21,4	21,2	21,4	0,2
Fe	930	869	933	911	36
Mg	5747	5889	5883	5840	81
Mn	131,7	131,2	131,1	131,3	0,3
Pb	0,49	0,52	0,51	0,51	0,02
Sr	84	87	91	87	3
Zn	68	69	76	71	4

Porównanie próbek narkotycznych prowadzi do wniosku, że próbki te najprawdopodobniej pochodzą z tego samego źródła, chociaż inny pierwiastek niż w przypadku konopi włóknistych „wypadł” nieznacznie (ale nie istotnie) z zakresu zmienności. Jak widać, problem zakresu zmienności stężeń oznaczanych pierwiastków musi być rozszerzony na wzór propozycji związanych z żelazem.

Na podstawie przykładów analiz porównawczych przeprowadzonych na syntetycznych próbkach konopi włóknistych oraz próbkach konopi „narkotycznych” można wysnuć bardzo ważny wniosek, że znajomość ilościowego składu pierwiastkowego próbek może posłużyć do odpowiedzi na pytanie, czy dwie próbki pochodzą z jednego źródła czy też z jednej partii.

Tabela 13 Podsumowanie

Wyniki analizy próbki porównawczej i dowodowej konopi włóknistych
Results of analysis of hemp reference and evidential samples

Pierwłastek	Próbka porównawcza			Próbka dowodowa
	Stężenie [mg/kg]	SD	Zakres zmienności	Stężenie [mg/kg]
B	34	1	33 – 35	34
Ba	6,4	0,3	6,1 – 6,7	6,0
Ca	19614	228	19385 – 19842	19684
Cu	15,5	1,2	14,3 – 16,7	16,4
Fe	203	7	196 – 210	191
Mg	4045	50	3995 – 4095	3889
Mn	187	3	184 – 190	178
Pb	0,22	0,03	0,18 – 0,25	0,24
Sr	39	3	36 – 42	34
Zn	69	3	66 – 72	66

Autorzy w pierwszej części tej publikacji dokładnie opisali ziele konopi pod względem botanicznym. Mimo że ziele konopi opisywane było wielokrotnie, również na łamach „Proble-
mów Kryminalistyki”, opis ten jest niezbędny ze względu na jego wykorzystanie w badaniach porównawczych. Szczególnego znaczenia nabiera on dla tych czytelników, którzy wkraczają dopiero na drogę eksperta chemii w kryminalistyce. Przedstawiony rozkład pierwiastków w roślinie pokazuje, jak wielkie znaczenie dla wyników ma analiza mikroskopowa badanych śladów.

Badania porównawcze oraz stosowanie zakresów zmienności dało wyniki częściowo zadawające. Ponieważ jednak podsumowanie całej

Tabela 14

Wyniki oznaczania pierwiastków w próbkach z okolic Warszawy.
Stężenie ołowiu podano w ng/g a pozostałych pierwiastków w µg/g
Results of elemental determination in samples from Warsaw area.
Lead concentration is given in ng/g whereas other elements – in µg/g

Sprawa	Kod	Miejsce	B	Ba	Ca	Cu	Fe	Mg	Mn	Pb	Sr	Zn	Uwagi
1	WM1	Marki	80	9,8	47484	10,2	132	3110	44	0,45	67,6	45,3	
	WM2	Marki	83	9,4	48458	10,0	138	3208	42	0,40	67,2	45,9	
2	WW1	Wołomin	35	7,8	21334	8,2	300	5147	70	0,57	50,7	82,1	
3	WW2	Wołomin	25	3,7	16377	9,6	160	6546	110	0,53	33,5	99,7	
4	WKJ1	Konstancin Jez.	111	69,2	58986	18,2	421	6405	80	2,84	176,1	48,9	
	WKJ2	Konstancin Jez.	119	82,4	64623	36,0	669	8680	239	3,06	227,2	73,6	
	WK3	Konstancin Jez.	190	70,3	85831	13,7	475	8216	292	3,09	239,8	58,4	
5	WS1	Serock	78	10,9	60789	5,5	335	5340	80	2,00	49,4	57,2	
	WS2	Serock	61	10,3	50820	7,1	282	5435	108	1,98	40,6	69,8	
	WS3	Serock	69	12,1	64725	6,8	248	6172	131	1,75	45,6	73,4	
	WS4	Serock	73	42,0	43512	8,0	331	4967	340	1,89	63,8	54,5	
6	WZW1	Żabła Wola	51	25,4	35116	6,5	101	3345	109	0,40	65,2	29,2	
	WZW2	Żabła Wola	41	19,9	27883	8,4	91	3882	84	0,52	67,1	30,5	
	WZW3	Żabła Wola	84	22,9	47646	2,0	126	3384	118	0,85	93,2	23,6	
		Średnia	79	28,3	48113	10,7	272	5274	132	1,4	92	57	
		SD	42	26,7	18774	8,2	167	1803	92	1,1	69	22	
		CV	53	94	39	76	61	34	69	73	75	38	

Tabela 15

Wyniki oznaczania pierwiastków w próbkach z okolic Łodzi.
 Stężenie ołowiu podano w ng/g a pozostałych pierwiastków w µg/g
Results of elemental determination in samples from Łódź area.
Lead concentration is given in ng/g whereas other elements – in µg/g

Sprawa	Kod	Miejsce	B	Ba	Ca	Cu	Fe	Mg	Mn	Pb	Sr	Zn	Uwagi
1	L1	Łódź	65	23,4	52589	21,1	553	5601	125	4,60	92,6	204,8	Rośliny uprawiane w doniczkach. Próbki pochodzą z niezależnych roślin. Badania wykazały zawartość Δ^9 -THC na poziomie 0,07%
	L2	Łódź	50	29,7	44091	13,6	1200	5550	123	4,61	80,1	206,1	
2	L3	Łódź	40	8,0	28903	8,7	342	5220	208	4,23	37,9	102,9	Zawartość Δ^9 -THC na poziomie 4,93%.
3	L4	Łódź	85	42,4	53553	11,2	109	2315	171	0,32	85,4	57,1	Zawartość Δ^9 -THC na poziomie 0,40%.
4	L5	Skierniewice	35	47,6	30697	15,2	194	3779	72	0,55	79,2	66,9	Zawartość Δ^9 -THC na poziomie 0,85%.
5	L6	Bełchatów	76	11,8	34221	24,2	143	2543	62	2,00	30,2	56,0	Zawartość Δ^9 -THC na poziomie 0,41%.
		Średnia	58	27,2	40676	15,7	424	4168	127	2,72	67,6	116	
		SD	20	16,0	10948	5,9	414	1503	56	2,02	26,5	72	
		CV	35	59	27	38	98	36	44	74	39	62	

Tabela 16

Wyniki oznaczania pierwiastków w próbkach z Białegostoku.
 Stężenie ołowiu podano w ng/g a pozostałych pierwiastków w µg/g
Results of elemental determination in samples from Białystok area.
Lead concentration is given in ng/g whereas other elements – in µg/g

Sprawa	Kod	Miejsce	B	Ba	Ca	Cu	Fe	Mg	Mn	Pb	Sr	Zn	Uwagi
1	BSK1	Białystok	45	32,6	51278	13,3	529	4569	54	0,47	70,8	100,7	Wszystkie próbki pochodzą z nielegalnej uprawy usytuowanej przy ulicy J. Bema w Białymstoku
	BSK2	Białystok	48	30,2	52209	12,8	230	4504	54	0,73	74,6	57,3	
	BSK3	Białystok	48	29,2	53496	12,8	194	4657	55	0,47	73,1	58,3	
	BSK4	Białystok	48	29,4	53225	12,9	208	4564	55	0,37	73,1	57,1	
	BSK5	Białystok	56	31,0	68637	11,1	287	4501	55	16,77	77,2	102,4	
	BSK6	Białystok	56	31,1	68705	11,4	208	4470	57	5,45	76,0	63,9	
	BSK7	Białystok	53	30,4	70408	10,6	190	4461	54	5,64	76,2	58,9	
	BSK8	Białystok	52	29,3	66497	10,4	201	4190	54	6,28	71,8	61,5	
		Średnia	51	28,0	54754	12,1	240	4248	58	3,51	70	90	
		SD	7	12,9	13079	1,8	106	623	11	5,00	17	63	
		CV	13	46	24	15	44	15	19	143	24	70	

Wyniki oznaczania pierwiastków w próbkach z Gdańska.
 Stężenie ołowiu podano w ng/g a pozostałych pierwiastków w µg/g
Results of elemental determination in samples from Gdańsk area.
Lead concentration is given in ng/g whereas other elements – in µg/g

Sprawa	Kod	Miejsce	B	Ba	Ca	Cu	Fe	Mg	Mn	Pb	Sr	Zn	Uwagi
1	GD1	Gdańsk	46	4,6	33156	5,8	184	4438	43	0,30	23,9	44,6	Pole 1
	GD2	Gdańsk	77	3,6	34977	8,9	169	5696	86	0,33	25,8	55,3	Pole 1. Próbki pobrane z tej samej rośliny.
	GD3	Gdańsk	75	3,2	33735	8,3	170	5554	79	0,39	25,5	52,3	
	GD4	Gdańsk	61	5,5	38047	5,4	251	5510	135	0,80	27,2	48,7	Pole 1
	GD5	Gdańsk	47	4,6	37078	7,1	269	5464	76	0,50	27,5	40,8	Pole 1. Próbki pobrane z tej samej rośliny.
	GD6	Gdańsk	40	3,6	34594	5,1	250	5354	73	0,47	20,1	40,7	
	GD7	Gdańsk	70	12,0	71671	7,6	413	7152	55	0,86	58,4	55,6	Pole 1. Próbki pobrane z tej samej rośliny.
	GD8	Gdańsk	72	12,1	75087	7,6	444	7164	56	0,89	57,4	52,0	
	GD9	Gdańsk	76	7,3	54713	5,2	318	6762	123	0,37	43,4	55,1	Pole 1. Próbki pobrane z tej samej rośliny.
	GD10	Gdańsk	80	7,4	57609	5,4	308	6893	120	0,45	43,1	53,2	
	GD11	Gdańsk	26	4,7	36046	5,0	134	4074	34	0,24	42,6	45,4	Pole 2. Próbki pobrane z tej samej rośliny.
	GD12	Gdańsk	31	5,1	37010	5,4	162	4360	36	0,25	44,4	44,8	
	GD13	Gdańsk	34	6,9	47234	5,7	164	5032	36	0,22	58,0	40,0	Pole 2. Próbki pobrane z tej samej rośliny.
	GD14	Gdańsk	32	6,2	45851	3,2	167	4804	35	0,20	53,7	39,6	
		Średnia	55	6,2	45486	6,1	243	5590	71	0,45	39,4	47,7	
		SD	20	2,8	14151	1,6	98	1043	35	0,24	14,1	6,2	
		CV	37	46	31	25	40	19	50	53	36	13	

Tabela 18

Wyniki oznaczania pierwiastków w próbkach z okolic Kielc.
 Stężenie ołowiu podano w ng/g a pozostałych pierwiastków w µg/g
Results of elemental determination in samples from Kielce area.
Lead concentration is given in ng/g whereas other elements – in µg/g

Sprawa	Kod	Miejsce	B	Ba	Ca	Cu	Fe	Mg	Mn	Pb	Sr	Zn	Uwagi
1	SK1	Skarżysko K.	55	98,6	68756	15,8	1589	6973	466	2,97	126,3	217,6	Zawartość Δ^9 -THC na poziomie 0,23%
	SK2	Skarżysko K.	51	99,2	68453	14,9	1494	7157	493	3,00	129,8	234,5	
2	SK3	Skarżysko K.	110	25,2	30436	13,2	252	6910	272	1,34	77,0	97,5	Zawartość Δ^9 -THC na poziomie 0,29%
	SK4	Skarżysko K.	109	26,2	32244	12,6	341	7092	320	1,37	89,3	96,5	
3	BZ1	Busko Zdr.	50	33,1	27903	30,8	740	5688	157	2,63	143,7	159,9	
	BZ2	Busko Zdr.	69	41,2	40022	27,1	787	6272	164	0,97	192,3	152,4	
	BZ3	Busko Zdr.	71	42,6	37163	27,2	496	6055	176	1,50	169,1	144,6	
	BZ4	Busko Zdr.	27	29,1	23640	37,8	664	5704	171	1,65	96,0	178,1	
4	SK5	Skarżysko K.	151	26,8	47127	8,9	387	4568	87	2,37	58,9	55,2	Zawartość Δ^9 -THC na poziomie 0,24%

5	SK7	Skarżysko K.	104	24,4	46124	9,4	325	3126	71	1,56	61,1	70,0	
	SK8	Skarżysko K.	149	26,5	57742	8,6	291	4036	79	1,76	53,3	88,0	
	SK9	Skarżysko K.	120	27,0	53773	9,2	167	4265	73	1,65	62,1	60,1	
	SK10	Skarżysko K.	77	31,7	42846	8,0	1027	3223	81	1,87	77,1	373,4	
		Średnia	91	39,0	43435	16,8	623	5388	191	1,85	98,1	141,8	
		SD	39	26,3	14443	9,7	465	1438	145	0,64	47,0	89,1	
		CV	43	68	33	58	75	27	76	35	48	63	

Tabela 19

Wyniki oznaczania pierwiastków w próbkach z Torunia i Bydgoszczy.

Stężenie ołowiu podano w ng/g a pozostałych pierwiastków w µg/g

Results of elemental determination in samples from Toruń area.

Lead concentration is given in ng/g whereas other elements – in µg/g

Próbka	Adres	Miejsce	B	Ba	Ca	Cu	Fe	Mg	Mn	Pb	Sr	Zn	Uwagi
1	65-67	Grzywna	139	1,5	49214	15,6	323	5955	368	3,21	113,4	121,4	
		Grzywna	114	2,5	40112	18,7	453	6269	433	3,40	105,0	139,7	
		Grzywna	103	1,7	36492	17,7	401	6069	347	3,11	96,2	134,5	
2	BD9	Bydgoszcz	45	20,7	34211	9,1	161	3425	182	3,12	45,2	58,7	Zawartość Δ^9 -THC na poziomie 0,12%.
3	BD1	Bydgoszcz	26	10,7	25699	8,0	214	3112	39	0,25	38,8	77,5	Zawartość Δ^9 -THC na poziomie 0,18%.
	BD2	Bydgoszcz	44	22,6	39551	15,0	700	4250	95	0,22	77,5	131,6	Zawartość Δ^9 -THC na poziomie 0,07%.
	BD3	Bydgoszcz	21	7,8	18363	7,2	260	2698	39	0,21	25,2	79,4	Zawartość Δ^9 -THC na poziomie 0,45%.
	BD4	Bydgoszcz	49	22,6	49132	17,5	628	3462	83	0,24	68,7	111,8	Zawartość Δ^9 -THC na poziomie 0,06%.
	BD5	Bydgoszcz	27	7,7	18674	12,8	181	3249	40	0,22	30,0	85,8	Zawartość Δ^9 -THC na poziomie 0,30%.
	BD6	Bydgoszcz	76	29,9	64976	7,6	243	6024	60	0,20	103,7	83,4	Zawartość Δ^9 -THC na poziomie 0,14%.
		Średnia	64	12,8	37642	12,9	357	4451	169	1,42	70,4	102,4	
		SD	41	10,3	14568	4,6	187	1454	155	1,54	33,6	28,7	
		CV	64	81	39	35	53	33	92	109	48	28	

pracy ma być wykorzystanie statystyki w porównywaniu i grupowaniu próbek, na tym etapie badań autorzy pozostawili przyjęte zasady.

Efektem ubocznym pracy jest pokazanie na przykładzie ołowiu, jak roślina radzi sobie z pierwiastkami toksycznymi.

Przedstawiona metoda AAS jest metodą oznaczania składów pierwiastkowych na bardzo niskich poziomach, co pod względem analizy porównawczej śladów kryminalistycznych jest bardzo cenne. Jedy-

nym ograniczeniem metody jest to, że za jej pomocą można oznaczać tylko te pierwiastki, dla których system pomiarowy został skonfigurowany. Nie jest możliwa równoczesna analiza wielopierwiastkowa.

PRZYPISY

- ¹ M. Wachowicz, M. Kuras: Wstęp do profilowania konopi na podstawie składu pierwiastkowego, „Problemy Kryminalistyki” 2003, nr 240, s. 10–19;

- ² M. Wachowicz, M. Kuras: Mineralizacja mikrofalowa jako jedna z technik przygotowania próbek do badań porównawczych, „Problemy Kryminalistyki” 2002, nr 238, s. 8–22;

- ³ M. Kuras, M. Wachowicz: Profilowanie konopi na podstawie składu pierwiastkowego – cz. I (efekty matrycowe), „Problemy Kryminalistyki” 2006, nr 252, s. 21–30;

- ⁴ M. Kuras, M. Wachowicz: Profilowanie konopi na podstawie składu pierwiastkowego – cz. II (walidacja

- metody), „Problemy Kryminalistyki” 2006, s. 15–26;
- 5 **M. Kuras**, praca magisterska: Analiza elementarna wybranych narkotyków oraz półproduktu i produktu syntezy siarczanu 4-etoksylamfetaminy, Wydział Chemii UW, Warszawa 2002;
 - 6 **M. Wachowicz**: Analiza nieorganiczna w kryminalistyce, Zeszyty Metodyczne nr 10, wydawnictwo CLK KGP, Warszawa 2001, s. 5;
 - 7 **M. Kuras, M. Wachowicz**: Profilowanie... cz. I, op.cit., s. 21–30;
 - 8 **A. Błaszkiwicz**: Uprawa konopi, Państwowy Instytut Wydawnictw Rolniczych, Warszawa 1950;
 - 9 **H. Bytnerowicz**: Wiejska produkcja włókna lnianego i konopnego, Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa 1982;
 - 10 **A. Kabata-Pendias, H. Pendias**: Biogeochemia pierwiastków śladowych, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1999;
 - 11 **R. Domański**: Fizjologia roślin z elementami biochemii, Wydawnictwo Akademii Rolniczej w Poznaniu, Poznań 2002;
 - 12 **R. Kocjan**: Chemia Analityczna, t. 2; Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa 2000;
 - 13 Ibidem, t. 2;
 - 14 Ibidem;
 - 15 Ibidem;
 - 16 **B. Welz, M. Sperling**: Atomic Absorption Spectrometry, Wiley-VCH, Germany 1999;
 - 17 **E. Beinrohr, S. Gergely, J. Izák**: „Fresenius' Journal of Analytical Chemistry” 1988, nr 332, s. 28;
 - 18 **J.G. Farmer, M.J. Gibson**: Direct determination of cadmium, chromium, copper and lead in siliceous standard reference materials from a fluoboric acid matrix by graphite furnace atomic absorption spectrometry, „Atomic Spectroscopy” 1981, nr 2, s. 176;
 - 19 **G. Bozsai, B. Welz, B. Radziuk, M. Sperling**, 5th CAS, April 3–7, Konstanz. Poster 46, 1989;
 - 20 **G. Schlemmer, B. Weltz**, „Spectrochimica Acta”, 41B, 1986, s. 1157;
 - 21 Ibidem;
 - 22 **Z. Sokołowska-Jabłońska, G. Ankus**: Oznaczanie zawartości delta-9 tetrahydrokannabinolu w ziele konopi, [w:] „Problemy współczesnej kryminalistyki”, Wydawnictwo Uniwersytetu Warszawskiego, t. III pod red. Ewy Gruzy i Tomasza Tomaszewskiego, Warszawa 2000,
 - 23 **G. Ankus, Z. Sokołowska-Jabłońska**: Oznaczanie delta-9 tetrahydrokannabinolu w ziele konopi w policyjnych laboratoriach kryminalistycznych w aspekcie ustawy o przeciwdziałaniu narkomanii, cz. I, „Problemy Kryminalistyki” 2001, nr 233, s. 38–44.

Kształtowanie się osobniczych cech pisma (ZM 3)	18 zł
Podstawy fizjologii węchu, uczenia się i etologii zwierząt (ZM 4)	15 zł
Deformacje pisma ręcznego (ZM 5)	18 zł
Analiza nieorganiczna w praktyce CLK KGP (ZM 10)	15 zł
Czynniki wpływające na obraz pisma (ZM 12)	15 zł
Aktualne zagadnienia biologii kryminalistycznej (ZM 15)	16 zł
Wpływ czynników wolicjonalnych i pozawolicjonalnych na obraz podpisu (ZM 18)	13,5 zł
Wybrane zagadnienia dotyczące rekonstrukcji wypadków drogowych (ZM 19)	20 zł
Ślady małżowiny usznej (ZM 20)	16 zł
Wybuch i jego skutki – kryminalistyczne badania materiałów i urządzeń wybuchowych (ZM 21)	37 zł
Analiza DNA w systemie SGM PLUS (ZM 22)	22 zł
Zbigniew Ruszkowski: Fizykochemia kryminalistyczna	15 zł
Jarosław Moszczyński: Daktyloskopia	26 zł
Andrzej Filewicz: Kryminalistyczne badania pozostałości po wystrzale z broni palnej (GSR)	35 zł
Leonarda Rodowicz: Kryminalistyczne badanie śladów obuwia	10 zł
Waldemar S. Krawczyk: Profilowanie narkotyków	25 zł
Waldemar S. Krawczyk: Chromatografia gazowa w kryminalistyce	25 zł
Andrzej Pietrych: Fałszerstwa oznaczeń identyfikacyjnych w pojazdach samochodowych i ich wykrywanie	18 zł
Waldemar S. Krawczyk: Nielegalne laboratoria narkotykowe	29 zł