Streszczenie w języku polskim

Układ kostny jest postrzegany jako struktura pełniąca funkcje mechaniczne oraz metaboliczne, jednakże ze względu na swoją nieustanną przebudowę kumuluje w sobie różne substancje w tym pierwiastki toksyczne. Należy zwrócić uwagę, że pomimo tego, prawie nigdy nie jest przedmiotem badań toksykologów z uwagi na problematykę eksperymentalną. Kości, jako tkanki zwapniałe, zawierają kolagen i hydroksyapatyt, który umożliwia wbudowywanie metali ciężkich, takich jak Pb, Cd czy Sr, poprzez wymianę jonów, co może wpływać na właściwości kości. Źródła narażenia na toksyczne pierwiastki obejmują wodę, żywność, odpady przemysłowe i przedmioty codziennego użytku. Ze względu na kumulację toksycznych pierwiastków w kościach, mają one znaczenie w toksykologii sądowej, szczególnie w przypadkach długotrwałego narażenia lub rozkładu ciała. Obecnie używane metody oznaczania tych pierwiastków obejmujące ICP-MS lub ASA, charakteryzują się skomplikowanym przygotowaniem próbki powodującym jej zniszczenie, długim czasem analiz oraz wysokimi kosztami.

Stąd celem niniejszej rozprawy było opracowanie specyficznej metody (*in situ*, nieniszczącej, szybkiej, „białej" i terenowej), umożliwiającej oznaczanie toksycznych pierwiastków (Pb, Cd, Sr) w kościach ludzi, z użyciem przenośnego spektrometru pXRF dla potrzeb toksykologii sądowej na rzecz wymiaru sprawiedliwości i organów ścigania.

Realizując ten cel opracowano metody oznaczania wyżej wymienionych pierwiastków w kościach poprzez opracowanie i optymalizację autorskiej procedury wytwarzania wzorców stałych w kościach przy użyciu prasy hydraulicznej wykorzystując do tego celu wzorzec NIST 1400 oraz certyfikowane materiały referencyjne. Opracowane metody opierały się na pomiarach w trybie soils oraz wyborze odpowiedniego pasma fluorescencji.

Aby zoptymalizować czas analizy przy zachowaniu precyzji, przeprowadzono pomiary 2-gramowej próbki wzorca NIST 1400 z użyciem specjalistycznych kubków pomiarowych XRF, składających się z korpusu o niskiej absorpcji promieniowania rentgenowskiego, folii polipropylenowej (4 μm) oraz pierścienia zaciskowego, co umożliwia stabilne przenikanie promieni X. Wykonano pomiary przy czasach 60 sekund i 600 sekund, gdzie zmierzono Sr i Pb. Wyniki 600-sekundowe dla Sr (241,32 ± 1,78 μg/g) i Pb (9,43 ± 1,29 μg/g) były najbardziej zbliżone do wartości certyfikowanych (Sr: 249,00 ± 7,00 μg/g; Pb: 9,07 ± 0,12 μg/g) i

charakteryzowały się mniejszą niepewnością (2σ). Wyniki pomiarów 60-sekundowych wykazały większe odchylenia, lecz pozostały stosunkowo bliskie certyfikowanym wartościom.

Wykorzystując wzorzec NIST 1400 opracowano krzywe kalibracyjne dla Sr w zakresie stężeń: 6,23 do 249,00 µg/g. Krzywe kalibracyjne opracowano na podstawie wyników pomiarów w trybie soils oraz wyboru pasma fluorescencji. Obie krzywe charakteryzowały się dobrym współczynnikiem korelacji liniowej odpowiednio R = 0,9984 i R = 0,9967.

Używając certyfikowanych materiałów odniesienia opracowano metody oznaczania Pb, Cd i Sr. Podobnie jak w przypadku poprzedniej metody utworzono krzywe kalibracyjne w zakresie dla Pb 12,50 do 200,00 µg/g zarówno dla metody z pomiarem bezpośrednim jak i wyborem pasma, dla Cd 1,60 do 3,40 w metodzie wykorzystującej pomiar w trybie soils i 0,40 do 3,40 µg/g w metodzie wykorzystującej wybór pasma fluorescencji, dla Sr w obu metodach opracowano krzywą w zakresie 40,00 do 300,00 µg/g. Wszystkie krzywe kalibracyjne miały współczynniki korelacji liniowej R > 0,99 za wyjątkiem krzywej dla Cd w metodzie z wyborem pasma fluorescencji, gdzie współczynnik ten był nieco niższy: R = 0,9802.

W wyniku kompleksowej walidacji potwierdzono, że opracowane metody spełniają rygorystyczne wymagania stawiane metodom używanym w dochodzeniach kryminalistycznych. Wszystkie opracowane metody charakteryzowały się względnymi błędami standardowymi na poziomie poniżej 5% co pozwoliło sklasyfikować je jako metody ilościowe.