



POLITECHNIKA POZNAŃSKA  
WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ  
INSTYTUT CHEMII I ELEKTROCHEMII TECHNICZNEJ  
ZAKŁAD CHEMII OGÓLNEJ I ANALITYCZNEJ



dr hab. inż. Agnieszka Zgoła-Grzeskowiak, prof. PP

Poznań, 31.08.2021 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Ewy Jamroz  
pt. „Modyfikowane membrany krzemionkowo-celulozowe w zatażeniu i oznaczaniu śladowych ilości  
pierwiastków techniką rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej z dyspersją energii”  
Wykonanej pod kierunkiem prof. dr hab. Rafała Sitko w Instytucie Chemii  
na Wydziale Nauk Ścisłych i Technicznych Uniwersytetu Śląskiego

Podstawą wydania oceny jest pismo Dyrektora Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego z dnia 1 lipca 2021 r. oraz uchwała Rady Naukowej Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego z dnia 22 czerwca 2021 r.

*Dobór i znaczenie tematu*

Zanieczyszczenie środowiska związkami arsenu i chromu, a w szczególności ich obecność w wodach powierzchniowych stanowi istotny problem z uwagi na ich wpływ na organizmy żywe. Ważne jest również to, w jakiej formie pierwiastki te występują, gdyż od tego uzależniona jest ich toksyczność. Stąd, podczas oznaczania, tak bardzo istotna jest specjacja tych pierwiastków.

Podjęta w ramach pracy doktorskiej tematyka wpisuje się w ten nurt badawczy, gdyż zsyntetyzowane przez Doktorantkę modyfikowane membrany pozwalają na wykonanie specjacji ww. pierwiastków oraz ich oznaczenie techniką rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej z dyspersją energii na poziomie stężeń rzędu  $\mu\text{g}$  na litr. Zapewnia to m.in. możliwość kontroli wody pitnej zgodnie z wymaganiami Światowej Organizacji Zdrowia. Ponadto Doktorantka przedstawiła nowy sposób przygotowania próbek w stosowanej przez siebie technice analitycznej, co stanowi istotną nowość w rozwoju tej techniki.

*Struktura pracy – ocena formalna*

Przedstawiona do recenzji praca liczy 124 strony, zawiera 22 tabele, 54 rysunki oraz 291 pozycji literaturowych pochodzących w zdecydowanej większości z ostatniego dwudziestolecia. Układ pracy jest typowy, zawiera: streszczenie, wstęp, cel pracy, część literaturową (opisującą techniką rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej oraz metody przygotowania próbek dla tej techniki), część

eksperymentalną (opisującą syntezę i charakterystykę membran, adsorpcję jonów, opracowanie i walidację procedur analitycznych), podsumowanie z wnioskami i literaturę. W końcowej części zamieszczone jest podsumowanie dorobku naukowego Doktorantki zawierającego dwie publikacje w liczących się czasopismach naukowych (Microchemical Journal i Analytica Chimica Acta), jeden przyznany patent, 3 komunikaty ustne na konferencjach oraz 7 plakatów.

### *Ocena merytoryczna pracy*

Znaczącym elementem dysertacji jest jej część literaturowa, w której Autorka opisała szereg technik przygotowania próbek poczynawszy od ekstrakcji ciecz-ciecz, przez ekstrakcję do fazy stałej aż do nowoczesnych technik mikroekstrakcji. Przedstawiła też techniki stosowane w przygotowaniu próbek do pomiaru z użyciem rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej osobno opisując techniki fizyczne, elektrochemiczne i chemiczne. Zwróciła też uwagę na fakt, iż pewne metale i metaloidy wykazują różną toksyczność w zależności od ich formy występowania, w tym od stopnia utlenienia, co skutkuje koniecznością zastosowania w ich oznaczaniu specjacji. W części literaturowej znajduje się także opis techniki rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej wraz z zasygnalizowaniem problemów związanych z analizą tą techniką próbek ciekłych.

Cel pracy opisany w ramach części doświadczalnej pracy ujęty został w 3 punktach:

- synteza membran na bazie celulozy z silanami zawierającymi powierzchniowe grupy tiolowe i aminowe,
- zbadanie właściwości adsorpcyjnych zsyntetyzowanych membran względem wybranych metali i metaloidów,
- opracowanie metod oznaczania śladowych ilości wybranych jonów techniką rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej z przygotowaniem próbek przy wykorzystaniu zsyntetyzowanych membran.

W części doświadczalnej przedstawiono opisy metod syntezy modyfikowanych membran służących do selektywnego wzbogacania As(III) i Cr(VI) zawartych w próbkach wodnych. Opisano modyfikowane membrany zawierające powierzchniowe grupy tiolowe i aminowe, a także przedstawiono ich charakterystykę. Wykonane zostały zdjęcia mikroskopowe (SEM), w tym analiza powierzchni pod kątem występowania pierwiastków charakterystycznych dla niemodyfikowanego podłoża membrany i dla gotowego produktu syntezy, jak również zdjęcia membran z zaadsorbowanymi jonami analizowanych pierwiastków. Zsyntetyzowane membrany scharakteryzowano również za pomocą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD) oraz rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej z dyspersją energii (EDXRF). Ponadto wykonano pomiary punktu ładunku zerowego membran (PZC).

Zsyntetyzowane i scharakteryzowane membrany zastosowane zostały do przygotowania próbek wodnych na etapie wzbogacania w wybrane metale i metaloidy. W tym celu scharakteryzowano ich

zdolności adsorpcyjne w szerokim zakresie pH. Wstępnie wyselekcjonowano membranę z grupami tiolowymi do wzbogacenia As(III) oraz trzy membrany z grupami aminowymi do wzbogacania Cr(VI) i Se(VI). Kolejnym etapem badań było zbadanie wpływu czasu prowadzenia procesu sorpcji na procentową adsorpcję pierwiastków. Wykonano również testy mające na celu określenie pojemności sorpcyjnej oraz sprawdzające wpływ siły jonowej i jonów interferujących na adsorpcję oznaczanych pierwiastków. W etapie tym zdecydowano o zaniechaniu opracowania procedur analitycznych dla Se(VI) z uwagi na brak odporności metody na obecność jonów obcych, a tym samym brak możliwości praktycznego jej zastosowania.

Zsyntetyzowane modyfikowane membrany zastosowane zostały do opracowania procedur analitycznych służących do oznaczania As(III) i Cr(VI). Metody te zostały następnie zwalidowane – wyznaczono zakres liniowości, czułość metod, granice wykrywalności i oznaczalności, współczynnik wzbogacenia, odzysk, precyzję i poprawność. Poprawność wykazano zarówno dla próbek rzeczywistych wzbogaconych, jak i dla certyfikowanych materiałów odniesienia. Wykazano możliwość wykonania specjacji arsenu przez redukcję As(V) za pomocą L-cysteiny do As(III), jednak nie udało się utlenić Cr(III) w celu oznaczenia go jako Cr(VI) opracowaną metodą analityczną. Zaproponowano wykonanie specjacji tego pierwiastka przy zastosowaniu oznaczania całkowitej jego ilości inną techniką analityczną.

Podsumowując, Autorka przeprowadziła szereg interesujących eksperymentów naukowych oraz wykazała możliwość wzbogacania pierwiastków z zastosowaniem modyfikowanych membran w celu ich oznaczenia techniką rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej z dyspersją energii. W ten sposób uzyskała możliwość oznaczenia wybranych pierwiastków w próbkach wodnych w stężeniach wielokrotnie niższych niż byłoby to możliwe przy ich oznaczeniu bezpośrednio w matrycy. Powoduje to, że przedstawiona do oceny rozprawa doktorska jest nowatorska oraz oryginalna, wnosi znaczący wkład w rozwój metod oznaczania pierwiastków z zastosowaniem techniki rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej z dyspersją energii.

Mimo bardzo starannego przygotowania rozprawy doktorskiej, Doktorantka nie ustrzegła się pewnych niedociągnięć i nieściśłości. W pracy pojawiło się szereg niefortunnych lub wręcz błędnych sformułowań, przykładowo:

- „wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w powietrzu cząstek stałych”,
- „amina czwartorzędowa”,
- „pH = sorbent lub analit neutralny”,
- słowo „sonikowano” powinno być zastąpione właściwym określeniem, np. poddano działaniu ultradźwięków,
- „Całość ogrzewano pod zwrotnicą chłodną”,
- Słowo „target” powinno być zastąpione jego polskim odpowiednikiem.
- W nagłówkach Tabel 20 – 22 sformułowanie „w zubożonych próbkach” powinno być zamienione na „we wzbogaconych próbkach”. W stopkach Tabel 20 i 21 zamiast „stężenie certyfikatu” powinno być napisane „certyfikowane stężenie”.

Pojawiają się w pracy również błędne opisy zjawisk, pojęć, itp.

- Słowo „dyfuzja” w odniesieniu do ekstrakcji ciecz-ciecz powinno zostać zastąpione przez podział.
- W pracy brakuje konsekwencji w zapisie jednostek np. mL lub ml (mała lub duża litera l) oraz mol L<sup>-1</sup> lub M. Zamiennie stosowane są jednostki mg L<sup>-1</sup> i ppm – zasadniczo prawidłowo, lecz powinno to być w pracy ujednolicone.
- Skrót DSPME powinien być zastąpiony przez DMSPE.
- Na Rysunkach 12 i 13 zastosowano nieprawidłowy wzór NH<sub>4</sub>OH, który miał oznaczać roztwór amoniaku.
- W tytule Tabeli 6 omyłkowo napisano, że zawiera ona wyniki zawartości siarki.
- W pracy zastosowano nieobowiązującą już nomenklaturę seleniny i seleniany.
- Pozycja literaturowa [250] – powinno być napisane Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, a nie FeO<sub>4</sub>.

W celu doprecyzowania niektórych fragmentów pracy mam też poniższe pytania i spostrzeżenia.

- Dlaczego w pracy nie zastosowano wzorca As(III) lecz tylko odczynnik o czystości cz.d.a.?
- Użyty do walidacji metody materiał certyfikowany BCR-610 posiada deklarację całkowitej zawartości arsenu bez podania jego formy. Tymczasem został on zastosowany do specjacji arsenu (tj. oznaczania As(III)).
- Dla certyfikowanych materiałów odniesienia QC3015 i QC1453 należało podać numery serii, gdyż materiały obecnie dostępne wg certyfikatów bieżących serii mają inną zawartość Cr(VI) niż zapisana w Tabeli 21, co utrudnia zweryfikowanie poprawności walidacji metody. Ponadto, podana w Tabeli 21 wartość błędu dla materiału certyfikowanego QC1453 to ponad 50% wartości deklarowanej Cr(VI).
- Procedury przygotowania modyfikowanych membran podane są jako gotowe rozwiązania. W pracy nie ma informacji odnośnie doboru optymalnych warunków prowadzenia syntezy. Na jakiej podstawie zostały one wybrane?
- Dla Ni(II) najlepszy odzysk jest dla zakresu pH od 6 do 8, a nie tylko w pH 8. Niewielka różnica dla odzysku w tym zakresie pH nie oznacza, że najlepsza jest wartość dla pH 6.
- W pracy pojawia się sformułowanie, iż jony Se(IV) nie są adsorbowane na membranach, co nie odpowiada wynikom zaprezentowanym na Rysunku 30.
- Dlaczego w badaniach Cr(VI) nie sprawdzono wpływu objętości próbki na adsorpcję (jak w badaniach As(III)), lecz wybrano a priori objętość próbki równą 20 ml?
- Podane w tekście dla Se(VI) wartości adsorpcji po 240 minutach nie odpowiadają wartościom adsorpcji przedstawionym na Rysunku 33 (b).
- Na stronie 80 napisane jest, że oddziaływanie As(III) z adsorbentem są typu kowalencyjnego. Tymczasem we wnioskach na str. 105 pojawia się zapis, że mamy do czynienia z kompleksowaniem. Proszę o wyjaśnienie.
- Dlaczego w tekście jest mowa o współczynnikach korelacji R, a na wykresach (Rysunki 51 i 52) przedstawione są współczynniki determinacji R<sup>2</sup>? Czy stężenia wzorców użytych w teście

liniowości podane na str. 93 w  $\mu\text{g/ml}$  nie powinny w rzeczywistości być w  $\mu\text{g/l}$  (jak na Rysunkach 51 i 52)?

- Dla As(III) do testowania zakresu liniowości wykorzystano wzorce o stężeniach od 4 do 200  $\mu\text{g/l}$ . Tymczasem w podsumowaniu testów napisane jest, że liniowość dla As(III) jest w zakresie 0,2-200  $\mu\text{g/l}$ . Dlaczego pojawił się taki zapis, skoro zakresu 0,2-4  $\mu\text{g/l}$  nie zweryfikowano?
- Brak odnośników literaturowych potwierdzających specyficzny dla techniki rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej sposób liczenia granicy wykrywalności i oznaczalności.
- Dlaczego odzysk Cr(VI) testowano dla stężenia 125  $\mu\text{g/l}$  pomimo, że zakres liniowości dla tego pierwiastka nie przekracza wartości 100  $\mu\text{g/l}$ ?
- Liniowość dla As(III) weryfikowana była od 4  $\mu\text{g/l}$ . Zatem, dlaczego poprawność metody dla próbki wody wodociągowej sprawdzono dla stężenia 2,5  $\mu\text{g/l}$ ?
- Z jakiego powodu nie podano wartości względnego odchylenia standardowego dla odzysku zamieszczonego w Tabelach 20-22?

Pomimo szeregu przedstawionych w recenzji pytań i spostrzeżeń, wartość poznawcza i aplikacyjna przedłożonej do oceny rozprawy doktorskiej jest znacząca, a powyższe uwagi mają na celu jedynie doskonalenie warsztatu naukowego Doktorantki.

#### *Podsumowanie i wniosek końcowy*

W podsumowaniu recenzowanej pracy doktorskiej Pani mgr inż. Ewy Jamroz stwierdzam, że Doktorantka we właściwy sposób zaplanowała i przeprowadziła prace eksperymentalne mające na celu oznaczenie As(III) i Cr(VI) w próbkach wodnych techniką rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej z dyspersją energii. Przedstawiona do oceny praca doktorska wymagała od Doktorantki sporego zaangażowania i umiejętności zarówno z zakresu syntezy modyfikowanych membran, scharakteryzowania otrzymanych materiałów, jak i opracowania metodyki analitycznej oznaczania wybranych pierwiastków. Podjęcie tematu pracy doktorskiej uważam za celowe i uzasadnione, a uzyskane wyniki mają ogromne znaczenie poznawcze.

Reasumując, rozprawa doktorska Pani mgr inż. Ewy Jamroz spełnia wymagania Ustawy z dnia 20 lipca 2018 Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2018, poz. 1668) konieczne do uzyskania stopnia naukowego doktora. Zatem wnioskuję do Rady Naukowej Instytutu Chemii o dopuszczenie Pani mgr inż. Ewy Jamroz do dalszych etapów przewodu doktorskiego i publicznej obrony.

*A. Izgola-Greškoviak*