



Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej
Wydział Chemii,
Plac Marii Curie-Skłodowskiej 2
20-031 Lublin



Tel. +48 81 537 5704

Fax: +48 81 533-33-48

e-mail: ryszard.dobrowolski@mail.umcs.pl

Prof. dr hab. Ryszard Dobrowolski
Katedra Chemii Analitycznej

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Ewy JAMROZ

pt.: „Modyfikowane membrany krzemianowo - celulozowe w zateżaniu i oznaczaniu śladowych pierwiastków techniką rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej z dyspersją energii”.

Uwagi wstępne

Współczesne sposoby oznaczania pierwiastków śladowych i ultraśladowych obejmują głównie techniki absorpcyjnej i emisyjnej spektrometrii atomowej oraz ich sprzężenia z technikami spektrometrii mas i chromatografii. Z uwagi na możliwość oznaczania pierwiastków śladowych bezpośrednio z ciała stałego rentgenowska spektrometria fluoroscencyjna (XRF) cieszy się dużym zainteresowaniem jako metoda alternatywna. Renesans tej metody i jej szybki rozwój, wynikający z nowych rozwiązań konstrukcyjnych związanych ze sposobem rejestracji sygnałów pomiarowych i wprowadzeniem izotopowych źródeł promieniowania (głównie izotopów: ^{55}Fe , ^{109}Cd i ^{241}Am), synchrotronów a następnie wprowadzeniem miniaturowych lamp rentgenowskich umożliwiającymi pomiary w warunkach polowych, jest zauważalny już od późnych lat 90-tych. Wprowadzenie techniki z dyspersją długości fali (WDXRF), energii (EDXRF) czy też całkowitego odbicia (TXRF) przyczyniło się do stworzenia nowych perspektyw analitycznych metody, charakteryzującej się niskimi granicami wykrywalności oraz stosunkowo prostą preparatyką wstępną badanych próbek. W przypadku analizy próbek o złożonym składzie matrycowym należy jednak zastosować specjalną metodę przygotowania wstępnego, w celu usunięcia składników matrycowych przed pomiarem, obejmującego wzbogacanie/rozdzielanie analitu z wykorzystaniem zjawisk fizykochemicznych.

W tę tematykę badawczą wpisuje się recenzowana praca doktorska mgr inż. Ewy Jamroz wykonana pod kierownictwem prof. dr hab. Rafała Sitko. Praca ma charakter doświadczalny, obejmując swoim zakresem tematykę z obszaru syntezy modyfikowanych membran krzemionkowo-celulozowych, ich charakterystyki strukturalnej i składu chemicznego,

optymalizacji parametrów wzbogacania wybranych jonów metali na uzyskanych membranach oraz opracowania procedur analitycznych ich oznaczania techniką EDXRF z przeprowadzeniem częściowej walidacji. Część doświadczalna pracy została wykonana głównie w Instytucie Chemii Uniwersytetu Śląskiego. Strukturę i skład chemiczny zsyntezowanych membran badano w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Śląskiego, natomiast analizę dyfraktometryczną XRD wykonano w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu. Dorobek naukowy i bogata wiedza Promotora sprawiła, że jest cenionym i uznanym w skali światowej autorytetem w zakresie analityki pierwiastków śladowych z wykorzystaniem XRF jako techniki pomiarowej, a jego prace są publikowane i cytowane w czasopismach o najwyższej międzynarodowej renomie. Mgr inż. Ewa Jamroz prowadziła więc badania objęte tematem pracy doktorskiej pod opieką doświadczonego Promotora i miała dostęp do dobrze zorganizowanych i wyposażonych warsztatów naukowych. Uzyskane wyniki badań wykonanych w ramach rozprawy doktorskiej mgr inż. Ewa Jamroz opublikowała we współautorstwie w formie dwóch artykułów naukowych w czasopismach o obiegu międzynarodowym. Jest także współautorem patentu oraz trzech komunikatów ustnych i siedmiu plakatów przedstawionych na konferencjach zagranicznych i krajowych.

Dobór tematu, zakres i cel pracy

Synteza membran krzemionkowo-celulozowych i ich modyfikacja w celu ich analitycznego wykorzystania do bezpośrednich pomiarów techniką EDXRF na zawartość pierwiastków śladowych to bardzo aktualny temat badań. Uzyskanie membran zdolnych do selektywnej adsorpcji analitów jest istotne nie tylko z punktu widzenia poprawienia parametrów analitycznych techniki EDXRF, ale również eliminacji interferencji w etapie pomiarów tą techniką. Zsyntezowane membrany powinny charakteryzować się dużą pojemnością adsorpcyjną, a także dobrą selektywnością w stosunku do innych składników występujących w badanych roztworach. Istotna jest też ich stabilność wobec zmieniających się warunków prowadzenia procesu wzbogacania, sposób i siła wiązania różnych indywidualów badanego analitu, a także szybkość ustalania się stanu równowagi adsorpcyjnej. Zastosowanie etapu wzbogacania w procedurze analitycznej jest wręcz konieczne z uwagi na niewystarczające parametry analityczne danej techniki pomiarowej; taka konieczność występuje w przypadku zastosowania techniki XRF do oznaczania pierwiastków śladowych i ultraśladowych w próbkach środowiskowych. Realizacja postawionych celów analitycznych może też być osiągnięta z jednoczesnym wskazaniem innych korzyści chemicznych, wynikających z zastosowania danego układu do wzbogacania/wydzielania danego analitu. Wynika to z osiągniętej selektywności

układu ekstrakcyjnego, który z powodzeniem może być wykorzystany na przykład do badań specjacyjnych danego pierwiastka. Już pobieżne sprawdzenie literatury naukowej dotyczącej tej tematyki wskazuje na dużą intensywność prac badawczych prowadzonych w tym kierunku.

Badania, jakie podjęła Doktorantka, dotyczyły opracowania nowych procedur analitycznych oznaczania pierwiastków śladowych z wykorzystaniem techniki EDXRF, obejmujących etap wzbogacania z zastosowaniem modyfikowanych membran krzemionkowo-celulozowych. Aby osiągnąć zamierzony cel, mgr inż. Ewa Jamroz przeprowadziła syntezę membran poprzez pokrycie powierzchni włókien celulozowych krzemionką uzyskaną przez hydrolizę tetraetoksyilanu. Następnie przeprowadziła ich modyfikację przy pomocy organosilanów zawierających grupy tiolowe lub też grupy aminowe, aby nadać im selektywne właściwości adsorpcyjne. Struktura i skład chemiczny uzyskanych membran została zbadana za pomocą dostępnych technik pomiarowych, wykorzystujących promieniowanie rentgenowskie. Podjęcie przez Doktorantkę tematyki wykorzystania zjawiska ekstrakcji do fazy stałej zmodyfikowanych membran do wzbogacania i wydzielania różnych związków chemicznych uważam za uzasadnione.

Tego typu badania są intensywnie prowadzone na świecie, a recenzowana praca doktorska stanowi istotny ich nurt. Uważam, że zakres zaplanowanych i przeprowadzonych w pracy badań pozwolił na realizację postanowionego celu, a tezy pracy zostały właściwie sformułowane.

Konstrukcja pracy

Praca liczy 124 strony, 22 tabele, 54 rysunki i 291 pozycji literaturowych. Dysertacja podzielona jest na dwie główne części: część literaturową i część eksperymentalną. Część literaturową pracy poprzedza dwustronicowe streszczenie w języku polskim, a także w języku angielskim, w którym Autorka podsumowała najważniejsze osiągnięcia. Dalej następuje wykaz stosowanych skrótów i symboli oraz jednostronicowy wstęp i cel pracy. Cel pracy zwykle jest zamieszczany po części literaturowej, co ma swoje uzasadnienie metodyczne, gdyż Czytelnik jest już wprowadzony w aktualny stan badań, który jest przedmiotem dysertacji.

Cytowana w pracy literatura jest bardzo aktualna, ponad 62% cytowań to prace, które ukazały się po roku 2010, a jedynie 3,7% to prace z lat dziewięćdziesiątych. Wskazuje to, że temat pracy dotyczy bardzo aktualnych zagadnień.

Część literaturowa została podzielona na cztery rozdziały. W pierwszym rozdziale Autorka przedstawiła w sposób zwięzły podział metod wzbogacania pierwiastków śladowych w klasycznym ujęciu tj. ze względu na mechanizm zachodzących procesów, zwracając

szczególną uwagę na techniki mikroekstrakcyjne: ekstrakcji do pojedynczej kropli (SDME), z wykorzystaniem membran (HF-LPE), mikroekstrakcję dyspersyjną w układzie ciecz – ciecz (DLLME), dyspersyjną ekstrakcję do mikro-fazy stałej (DMSPE), czy też mikroekstrakcję do fazy stacjonarnej (SPME). Ku mojemu zdziwieniu w rozdziale tym Autorka zebrała w formie tabeli szerokie dane literaturowe dotyczące zastosowań nanomateriałów w ekstrakcji SPE bez ograniczenia się tylko do tych, które znajdują zastosowanie w analizie nieorganicznej będącej przedmiotem tej dysertacji. Jaki był cel takiej prezentacji danych dotyczących także związków organicznych?

Drugi rozdział dotyczy analizy specjacyjnej, w którym Doktorantka w sposób interesujący przedstawiła powiązanie pomiędzy właściwościami toksycznymi danego pierwiastka a formą chemiczną, w której występuje w środowisku. Rozważania te ograniczyła do czterech pierwiastków tj. Cr, As, Se i Hg. W dalszej kolejności przedstawiła podstawowe metody rozdzielania i identyfikacji form specjacyjnych pierwiastków dla omawianej grupy. W mojej ocenie rozdział ten powinien być rozszerzony o ocenę stabilności form specjacyjnych, co ma istotne znaczenie w przypadku rozdzielania tych form z zastosowaniem techniki SPE.

W rozdziale trzecim Doktorantka zebrała dane literaturowe dotyczące metod wzbogacania pierwiastków przed ich dalszym oznaczaniem metodą XRF. W sposób wyczerpujący zostały opisane sposoby wzbogacania w kontekście różnych technik XRF, które zebrano w postaci tabeli zawierającej dane układów pomiarowych i osiągniętych granic wykrywalności. Wątek zagadnień poruszanych w tym rozdziale jest bardzo ważny i będzie się przewijał praktycznie przez całą część doświadczalną pracy.

W rozdziale czwartym Autorka szeroko opisała rentgenowską spektrometrię fluorescencyjną, przedstawiając podstawy teoretyczne oraz charakterystykę promieniowania fluorescencyjnego w kontekście występowania możliwych efektów matrycowych w trakcie pomiarów różnymi technikami XRF oraz sposobów ich korekcji ze szczególnym uwzględnieniem metody ich minimalizacji, poprzez pomiary wykonane dla cienkich warstw.

Część doświadczalna pracy doktorskiej Ewy Jamroz, zawarta na str. 47-106, podzielona jest na 6 rozdziałów. Jest ona bardziej obszerna od części literaturowej. W części doświadczalnej Autorka zamieściła 17 tabel i 42 rysunki. Układ części doświadczalnej pracy jest typowy dla dysertacji w dziedzinie nauk ścisłych. Część ta składa się z rozdziałów poświęconych kolejno: odczytnikom i stosowanej aparaturze, warunkom syntezy membran krzemionkowo-celulozowych i ich modyfikacji, badaniom struktury i składu chemicznego otrzymanych membran oraz ich charakterystyce morfologicznej i fizykochemicznej. W dalszej kolejności Autorka opisała wyniki badań adsorpcyjnych na uzyskanych membranach w stosunku do wybranych kationów i anionów. Zbadała wpływ pH roztworu na wielkość adsorpcji wybranych

jonów. Z zamieszczonych opisów jednoznacznie nie wynika czy zdolności adsorpcyjne badanych membran badano dla stanu równowagi adsorpcyjnej, czy też zamieszczone rysunki odnoszą się do pH początkowych układów adsorpcyjnych. W dalszej kolejności Doktorantka zbadała kinetykę adsorpcji dla wyselekcjonowanej grupy anionów dla zdefiniowanych układów adsorpcyjnych. Należy zauważyć, że zmiana układu adsorpcyjnego na inny powoduje przesunięcie stanu równowagi adsorpcyjnej i ustalenie się nowych parametrów, które opisują ten stan. W fazie końcowej badań układów adsorpcyjnych Autorka wyznaczyła izotermy adsorpcji obliczając ich parametry dla wybranych modeli teoretycznych. Uzyskane dane o pojemnościach adsorpcyjnych w stosunku do jonów As(III) Autorka odniosła do tych dostępnych w literaturze. W tym miejscu należy zauważyć, że nie tylko pojemność adsorpcyjna jest istotna z analitycznego punktu widzenia, ale również przebieg izotermy adsorpcji, szczególnie dla niskich stężeń równowagowych. Oczekuję, że ten aspekt przeprowadzonych badań będzie szerzej przedstawiony i dyskutowany podczas obrony pracy doktorskiej. Biorąc pod uwagę selektywność adsorpcji wybranych anionów Doktorantka przeprowadziła także badania wpływu siły jonowej kreowanej roztworami różnych soli, których jony mogą być konkurencyjne do centrów adsorpcyjnych uzyskanych na zsyntezowanych membranach. Wyniki badań adsorpcyjnych były podstawą do opracowania procedur analitycznych oznaczania wybranych pierwiastków śladowych techniką EDXRF z uwzględnieniem etapu wzbogacania na zsyntezowanych membranach. W fazie końcowej badań Autorka przeprowadziła częściową walidację oznaczania wybranych pierwiastków techniką EDXRF zaproponowaną metodą analityczną. Badając odzysk podczas oznaczeń chromu Autorka dochodzi do wniosku, że brak odzysku zbliżonego do 100% może być kompensowany podczas kalibracji, oczekuję na wyjaśnienia podstaw do takiego wnioskowania podczas obrony pracy doktorskiej.

Rozprawę kończy dwustronicowe podsumowanie zawierające wnioski końcowe, w którym to Autorka zebrała najważniejsze osiągnięcia badawcze, jakie uzyskała w ramach zakresu prac objętych dysertacją.

Uwagi krytyczne i dyskusyjne

Generalnie praca doktorska napisana jest dobrym i komunikatywnym językiem, chociaż Autorka nie ustrzegła się sformułowań niepoprawnych. Przykładowo, wielokrotnie stosuje zamiennie słowa „metoda” i „technika”, choć ich zakres znaczeniowy jest zupełnie inny. Brak jest spójności metrologicznej stosowanych jednostek (np. ppm zamiast mg/kg w całym tekście pracy). Mam zastrzeżenia do statystycznej prezentacji wyników pomiarów, które są najczęściej podawane wraz z odchyleniem standardowym, przy czym nie jest pewne, czego dotyczy

odchylenie standardowe. W wielu przypadkach Autorka stosuje słowo „zateżanie”, a właściwym słowem jest „wzbogacanie”. Na wielu rysunkach (np. Rys. 2 - Rys. 31) brak jest informacji, jakiego stanu dotyczy wartość pH, czy jest to stan początkowy czy też równowagowy układu adsorpcyjnego? Jest oczywiste, że większość powyższych uwag nie ma istotnego wpływu na ocenę wartości merytorycznej wyników pracy uzyskanych przez Doktorantkę, ma natomiast wpływ na komfort Czytelnika a także dostosowanie się do obowiązujących reguł metrologii chemicznej, szczególnie gdy wyniki badań mają charakter analityczny i są prezentowane także w obiegu międzynarodowym.

Wniosek:

Stwierdzam, że praca doktorska mgr inż. Ewy Jamroz posiada wiele elementów nowości naukowej, szczególnie w zakresie syntezy nowych membran krzemionko-celulozowych stosowanych następnie w procedurach oznaczania pierwiastków śladowych z wykorzystaniem techniki EDXRF. Efektem końcowym przeprowadzonych prac badawczych było opracowanie nowych procedur analitycznych oznaczania pierwiastków śladowych z zastosowaniem techniki EDXRF. Procedury te mogą być z powodzeniem wykorzystane w szerszej praktyce analitycznej po przeprowadzeniu pełnej walidacji.

Część uzyskanych wyników badań mgr inż. Ewa Jamroz opublikowała we współautorstwie w publikacjach, które ukazały się w czasopiśmie z listy Web of Science (łącznie IF= 11,379), co potwierdza wysoką wartość naukową uzyskanych wyników.

Przedstawiona w pracy metodyka badań nie budzi zastrzeżeń, a sposób prezentacji wyników jest jasny i czytelny, zaś ich interpretacja wskazuje na to, że mgr inż. Ewa Jamroz w oparciu o posiadaną wiedzę potrafi analizować kompetentnie i logicznie uzyskane wyniki. Występujące w pracy uchybienia edytorskie nie umniejszają wartości pracy. Podsumowując, uważam, że przedstawiona mi do recenzji praca doktorska mgr inż. Ewy Jamroz całkowicie spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim określone w Ustawie z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65 poz. 595 z 14 marca 2003 r.). W związku z powyższym zwracam się do Rady Naukowej Instytutu Chemii Wydziału Nauk Ścisłych i Technicznych Uniwersytetu Śląskiego z wnioskiem o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie mgr inż. Ewy Jamroz do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Lublin, 2021-09-03

