



Politechnika Warszawska
Wydział Chemiczny

Warszawa, 28.02.2024

Prof. dr hab. inż. Krzysztof Jankowski
Katedra Chemii Analitycznej

RECENZJA

rozprawy doktorskiej **mgr inż. Michała Janedy**
pt.: „Oznaczanie metali wzbogaconych na nanomateriałach
z zastosowaniem optycznej spektrometrii emisyjnej
z plazmą indukowaną mikrofalowo”

w związku z postępowaniem w sprawie nadania mgr inż. Michałowi Janeda stopnia doktora w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych, w dyscyplinie nauki chemiczne

Rozprawa doktorska mgr inż. Michała Janedy zatytułowana „Oznaczanie metali wzbogaconych na nanomateriałach z zastosowaniem optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą indukowaną mikrofalowo” została wykonana w Zakładzie Chemii Ogólnej i Analitycznej na Wydziale Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej.

Promotorem pracy jest dr hab. inż. Mariusz Ślachciński.

Pomimo systematycznego rozwoju analitycznych technik instrumentalnych, oznaczanie śladowych ilości analitów pozostaje ciągle aktualnym wyzwaniem dla chemików analityków. Wprawdzie instrumentalne granice wykrywalności pierwiastków osiągnęły zadawalająco małe wartości w wielu technikach spektroskopowych czy elektrochemicznych, jednak często okazuje się to niewystarczające dla przeprowadzenia dokładnej analizy próbek środowiskowych czy klinicznych. W takich przypadkach analitycy chętnie wykorzystują techniki wzbogacania analitów przed ich końcowym oznaczeniem. Im większa różnica

między oznaczanym stężeniem analitu, a granicą wykrywalności stosowanej techniki analitycznej, tym większe znaczenie ma użycie odpowiedniej techniki wzbogacania charakteryzującej się dużą wartością współczynnika wzbogacenia analitu(ów).

Pan mgr inż. Michał Janeda zmierzył się w swoich badaniach z tego typu wyzwaniem, proponując połączenie grupowego wzbogacania metali przejściowych za pomocą stosunkowo nowej techniki ekstrakcji dyspersyjnej do mikrofazy stałej z użyciem nanorurek węglowych z detekcją analitów techniką optycznej spektrometrii emisyjnej po wzbudzeniu w plazmie indukowanej mikrofalami. Elementem nowości naukowej tych badań, chociaż sam Autor tego raczej nie podkreśla, jest dozowanie badanej próbki w postaci zawiesiny nanosorbentu do układu pomiarowego.

Ocena formalna pracy

Rozprawa doktorska mgr inż. Michała Janedy liczy 190 stron, których znacząca większość zawiera opis wykonanych badań.

Układ pracy jest raczej tradycyjny i obejmuje część literaturową i doświadczalną. W części doświadczalnej znajdujemy wyjątkowo szczegółowy opis stosowanej aparatury badawczej, co znajduje swoje uzasadnienie w tematyce pracy i specyfice prowadzonych pomiarów. Na końcu pracy zamieszczone jest podsumowanie i wnioski oraz spis cytowanej literatury i niezbędne załączniki. Zamieszczone w spisie literatury pozycje zawierają poza odnośnikami do czasopisma również tytuł artykułu, co jest bardzo pomocne przy śledzeniu tekstu tej obszernej pracy. Wyniki zostały udokumentowane 94 rysunkami i 33 tabelami. Praca jest oparta na bibliografii liczącej 208 pozycji.

Ocena merytoryczna

Rozprawę rozpoczyna bardzo krótki wstęp, który ma wprowadzać w tematykę pracy oraz sprecyzować cel podjętych badań. W tym wypadku wstęp słabo spełnia swoją rolę ponieważ większa jego część dotyczy problemu wzbogacania analitów, który jest tylko niewielką częścią tematyki rozprawy, natomiast cel badań jest sformułowany ogólnie, co, w moim odczuciu, rzutuje na dalsze części rozprawy i znajduje wyraz w treści podsumowania i wniosków. Część literaturowa, również krótka (37 stron), jest przedstawieniem aktualnego stanu wiedzy w zakresie poszczególnych etapów postępowania analitycznego

zastosowanego w prowadzonych badaniach. Kolejno omówiono wybrane techniki ekstrakcyjne stosowane do wzbogacania śladowych ilości metali z uwzględnieniem charakterystyki nanorurek węglowych jako sorbentów stosowanych do celów analitycznych. Drugi rozdział pracy jest prezentacją wybranych technik instrumentalnych, w szczególności technik optycznej spektrometrii atomowej, które są stosowane do oznaczania metali po ich wzbogaceniu na sorbencie węglowym. Przedstawione są zasady prowadzenia pomiarów, elementy aparatury oraz metodyka analizy ilościowej. Nie jest to klasyczny przegląd literaturowy, zawierający krytyczną dyskusję aktualnych badań prowadzonych w tematyce rozprawy, który stanowiłby inspirację dla podjętych eksperymentów, ale raczej rodzaj kompendium w zakresie wybranych zagadnień z obszaru metodyki badań i stosowanych rozwiązań aparaturowych. Wśród omawianych zagadnień zabrakło omówienia problematyki przygotowania próbek w postaci zawiesiny i jej dozowania do urządzenia pomiarowego. Jest to kluczowy i niebanalny etap zastosowanego przez Doktoranta postępowania analitycznego. Rozumiem potrzebę dokładniejszego opisanie stosowanych technik pomiarowych i niektórych elementów aparatury, ponieważ aparatura stosowana przez Doktoranta jest w dużym stopniu unikalna, jednak w tekście rozprawy jest wyraźnie mało dyskusji naukowej i porównania swoich dokonań z osiągnięciami innych badaczy, co utrudnia wydobycie osiągnięć opisanych w tej rozprawie. Niektóre fragmenty w części literaturowej skłaniają do dyskusji:

Str. 16: na rys. 2 przedstawiono mechanizm sorpcji jonu metalu na powierzchni nanorurek węglowych. Jak zachowują się jony o ładunku innym niż $2+$? Czy to jedyny możliwy mechanizm sorpcji ?

str. 19: „Plazma ICP powstaje w wyniku jonizacji gazu obojętnego (zwykle argonu) zapoczątkowanej przez wyładowania iskrowe z cewki Tesli, spiralnie owiniętej wokół palnika, sprzężonej z generatorem częstości radiowej tj. 27,12 lub 40,68 MHz [86]. Wysoka energia kinetyczna, jak również zderzenia kolejnych elektronów z atomami gazu/próbki, generują energie wystarczającą do zjonizowania większości pierwiastków układu okresowego z wyjątkiem gazów szlachetnych, pierwiastków o dużej radioaktywności lub o krótkim czasie półtrwania oraz atomów H, O, N.” – w pierwszym zdaniu niepoprawnie połączono opis cewki Tesli z opisem cewki indukcyjnej palnika plazmowego. Drugie zdanie

jest niejasne. W szczególności proszę o skomentowanie związku pomiędzy energią jonizacji a radioaktywnością i niestabilnością jąder atomowych.

Str. 30: Czym różni się schemat konstrukcyjny nebulizera FBN (rys 9) od nebulizera FFPN (rys. 33)?

Str. 41: „Analiza ilościowa w technikach instrumentalnych jest oparta na metodach porównawczych (względnych), gdyż w tym przypadku sygnał detektora jest często sygnałem elektrycznym.” – Jaki jest związek pomiędzy elektrycznym charakterem sygnału analitycznego, a porównawczym sposobem prowadzenia analizy ilościowej?

Str. 44: Czy rys. 21 jest kompletny na tyle, żeby można było go podpisać jako „wykres kalibracyjny dla procedury SDA? Czego w nim brakuje?

Str. 45, Paragraf 2.5.4.: Tytuł paragrafu jest niefortunny, szczególnie w kontekście treści rozdziału 2.5. Ablacja czy mikropróbkiowanie za pomocą lasera jest techniką wprowadzania próbek, a nie metodyką analizy ilościowej. Wzorcowanie odnosi się do sygnału analitycznego rejestrowanego przez układ detekcji.

Zasadniczą część rozprawy stanowi część doświadczalna, która rozpoczyna się obszernym i czasami zbyt szczegółowym opisem urządzeń i zestawów doświadczalnych wykorzystanych w badaniach. Dobrze rozumiem potrzebę umieszczenia w pracy takiego opisu jednak nadmiar szczegółów może niekiedy przysłonić zasadniczy cel badań. Kolejny rozdział zawiera omówienie wyników badań wraz z dyskusją. Doktorant skupia się przede wszystkim na optymalizacji warunków poszczególnych etapów eksperymentu, w tym optymalizacji warunków sorpcji jonów metali przejściowych na nanosorbencie węglowym oraz warunków dozowania mikroobjętości zawiesiny sorbentu do układu pomiarowego za pomocą wybranych technik.

Z kilku drobnych uwag/pytań do rozdziału 3 wymienię tylko jedno:

Str. 72: Jaka jest zasadność stosowania sita o dużym rozmiarze oczek do przesiewania materiału o 20-krotnie mniejszych rozmiarach?

W pierwszym rozdziale w części wyniki i dyskusja przedstawiono badania mające na celu wybór układu stosowanego do dozowania zawiesiny do plazmy MIP. Sprawdzono dwa rodzaje rozpylaczy pneumatycznych, wielokanałowy rozpylacz ultradźwiękowy oraz zestaw do ablacji laserowej. Na uwagę zasługuje dobór niestandardowych komór mgielnych,

których pojemność i geometria są odpowiednie dla wydajnego transportu zawieszin do plazmy. Doktorant przeznacza dużą część badań na optymalizację warunków pomiarowych odpowiednich dla poszczególnych układów eksperymentalnych i ocenę wpływu poszczególnych parametrów tj. przepływ gazu, próbki, wartość mocy mikrofal na osiągnięte parametry analityczne. Rzuca się w oczy sprawność eksperymentatorska Doktoranta połączona z dobrym zrozumieniem natury zachodzących procesów.

Z obowiązku Recenzenta chciałbym zwrócić na kilka niejasnych lub dyskusyjnych stwierdzeń w tej części pracy:

Str. 96: rys. 54. Dla przepływu argonu powyżej 500 mL min^{-1} występują znaczne różnice w intensywności sygnałów dla kadmu i ołowiu odmienne dla dwóch stosowanych rozpylaczy. Jak to wytłumaczyć?

Str. 99: rys. 58 wraz z opisem. Czy stosując VBPN wprowadzamy jednorazowo całą objętość próbki do plazmy? O rozpylaczu v-rowkowym nie wspomniano w części literaturowej.

Str. 100: rys. 59. Jak wyznaczano szybkość wstrzykiwania i co on oznacza przy nieciągniętym trybie dozowania próbki?

Str. 101: „prawidłowe określenie intensywności sygnału analitycznego” Jaki był kształt piku sygnału? Co było miarą jego intensywności?

Str. 110: „Zbyt niskie natężenie przepływu, może spowodować nieefektywne wymieszanie się odczynników, co może skutkować otrzymaniem roztworu wzorcowego o złym stężeniu.” Jak to rozumieć?

Str. 110: „Należy zauważyć, że itr nie był wprowadzany z innymi pierwiastkami podczas procesu wzbogacania. Zastosowanie procedury on-line pozwoliło uniknąć ewentualnej adsorpcji tego pierwiastka na nanomateriałach. Wprowadzanie IS oddzielnym kanałem nie zaburza przepływu próbki, a system próbnika USS zapewnia odpowiednie wymieszanie roztworów.” Ten sposób wprowadzania wzorca wewnętrznego jest ryzykowny, a nawet niepoprawny z formalnego punktu widzenia, szczególnie w przypadku próbek zawieszinowych. Poproszę o komentarz.

Str. 114: Tab.15. Czy optymalizowano jednocześnie wszystkie 7 parametrów?

Podrozdział 4.3: nie rozumiem w jakim celu wykonywano pomiary stosując trzy układy dozowania zawiesziny podczas optymalizacji parametrów sorpcji metali na nanorurkach węglowych. Czy spodziewano się jakichś różnic w wyznaczonych wartościach parametrów?

Str. 124, Paragraf 4.3.2. Dlaczego zaproponowano optymalizację objętości próbki ? Nie jest to zbyt czytelny parametr. Wydaje się, że w badaniu chodzi o określenie zdolności sorpcyjnej nanosorbentu. Należałoby podać jego masę stosowaną w tej części badań.

Str. 126 W opisie brakuje badań dotyczących określenia wartości współczynnika wzbogacenia i jego maksymalizacji

Str. 138 Jak obliczano wartości współczynnika wzbogacenia ?

Zaproponowany przez Doktoranta zakres badań opisanych w części doświadczalnej jest dobrze przemyślany. Nieco brakuje odniesienia do charakterystycznych dla analizy próbek zawiesin problemów związanych z jednorodnością i stabilnością zawiesiny podczas wykonywania pomiarów. Ponadto Autor w niewielkim stopniu konfrontuje uzyskane wyniki z wynikami innych badaczy. Tym niemniej opracowane procedury analityczne są wystarczająco zwalidowane i wykazano ich praktyczną przydatność w analizie próbek środowiskowych.

Praca jest starannie przygotowana pod względem językowym i edytorskim, z niewielką liczbą usterek. Jako Recenzent chciałbym zwrócić uwagę na drobne niedociągnięcia:

- tytuły paragrafów, tabel i rysunków są często dość ogólnikowe, przydałaby się większa precyzja sformułowań

- str. 43: brak tytułu osi na rys. 19,

- str.134: sformułowanie „Podczas prac zaobserwowano, że zastosowany układ istotnie wpływa na czas wymywania.” jest niefortunne,

Podsumowanie

Efekty badań zaprezentowane w rozprawie doktorskiej mgr inż. Michała Janedy wnoszą wkład w rozwój nowoczesnych metod analizy śladowej bazujących na wstępnym wzbogacaniu analitów i ich oznaczaniu technikami optycznej spektrometrii emisyjnej. Doktorant wykazał użyteczność zaproponowanych rozwiązań konstrukcyjnych, opracowując metodyki analityczne do oznaczania grupy metali w próbkach środowiskowych. Realizacja celów pracy wymagała od Doktoranta dobrej znajomości stosowanej aparatury, umiejętności planowania badań oraz umiejętności

interpretacji otrzymanych wyników. Moja ocena rozprawy jest pozytywna. Praca stanowi wkład w rozwój chemii analitycznej w zakresie analizy śladowej i spektrometrii.

Stwierdzam, że przedłożona mi do oceny rozprawa doktorska mgr inż. Michała Janedy odpowiada wymogom określonym w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku, Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (t.j. Dz. U. z 2023 r. poz. 742 z późn. zm.) i wnoszę do Rady Dyscypliny Naukowej Nauki Chemiczne Politechniki Poznańskiej o jej przyjęcie i dopuszczenie mgr inż. Michała Janedy do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Prof. dr hab. inż. Krzysztof Jankowski