



Politechnika Wroclawska

Prof. dr hab. inż. Paweł POHL

Wydział Chemiczny

Katedra Chemii Analitycznej i Metalurgii Chemicznej

Wyb. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

Email: pawel.pohl@pwr.edu.pl

Tel.: 71 320 2494

Recenzja pracy doktorskiej
pana mgr inż. Michała JANEDY
pt.: Oznaczanie metali wzbogaconych na nanomateriałach
z zastosowaniem optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą
indukowaną mikrofalowo

OCENA PRACY

Praca doktorska pana mgr inż. Michała Janedy została przygotowana na Wydziale Chemicznym Politechniki Poznańskiej w Instytucie Chemii i Elektrochemii Technicznej pod opieką dr hab. inż. Mariusza Ślachcińskiego, prof. PP. Układ tejże pracy jest typowy dla tego rodzaju dzieł naukowych. Wyróżnione są, m. in., „Wstęp i cel pracy” (2 strony), „Część literaturowa” (38 stron), „Część doświadczalna” (42 strony), „Wyniki i dyskusja” (54 strony), „Podsumowanie” (2 strony), „Literatura” (20 stron), „Streszczenie”, „Wykaz stosowanych skrótów” oraz „Spis rysunków” i „Spis tabel”. Na samym końcu dołączony jest „Dorobek naukowy” mgr inż. Janedy, który pozwala zweryfikować, które z opublikowanych przez niego artykułów naukowych mają bezpośredni związek z prowadzonymi przez niego badaniami.

We wspomnianym „Wstępie i celu pracy” można przeczytać, że jej celem było sprawdzenie możliwości dyskretnego wprowadzania zawiesin (ang. discrete slurry sample introduction, DSSI) nanorurek węglowych, z uprzednio zaadsorbowanymi jonami metali na drodze ekstrakcji dyspersyjnej do mikrofazy stałej (ang. dispersive microsolid phase extraction, DMSPE), do plazmy indukowanej mikrofalami (ang. microwave induced plasma, MIP) przed

oznaczeniem tych metali w próbkach różnego rodzaju wód naturalnych metodą optycznej spektrometrii emisyjnej (ang. optical emission spectrometry, OES). Jest to niewątpliwie cel ambitny, a wartość prac naukowych poświęconych temu tematowi jest nie do przecenienia, zważywszy, że w ciągu ostatnich 35 lat opublikowano ich zaledwie 13 (według bazy Scopus, dla słów kluczowych „slurry sample” i „microwave induce plasma”). Dlatego też ubolewam, że we „Wstępie i celu pracy” mgr inż. Janeda nie podkreślił, że temat jego pracy doktorskiej jest ambitny i wymagający metodologicznie, nie podał również, czy wcześniej w nauce krajowej i światowej podejmowano próby połączenia DSSI ze źródłem wzbudzenia jakim jest MIP. Nie można tego również dowiedzieć się w „Części literaturowej” pracy. Choć przedstawiony przegląd jest poprawnie zredagowany, to porusza każde z zagadnień związanych z pracą doktorską osobno i w dość ogólnikowy sposób, odnosząc się do szeroko pojętej spektrometrii atomowej. Można zatem w przystępny sposób zaznajomić się z różnymi technikami ekstrakcyjnymi, które służą do zateżniania oznaczanych jonów metali przed pomiarami spektrometrycznymi, tj. ekstrakcji w układzie ciecz-ciecz, ekstrakcji do fazy stałej (ang. solid phase extraction, SPE) oraz DMSPE, w szczególności z użyciem nanomateriałów, w tym nanorurek węglowych. Kolejne podrozdziały dotyczą właściwości i otrzymywania nanorurek węglowych oraz ich zastosowania w pierwiastkowej analizie śladowej na etapie przygotowania próbek na drodze SPE oraz DMSPE przed pomiarami spektrometrycznymi z użyciem różnych metod pomiarowych, tj. atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu (ang. flame atomic absorption spectrometry, FAAS) lub piecu grafitowym (ang. graphite furnace atomic absorption spectrometry, GFAAS), optycznej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie sprzężonej indukcyjnie (ang. inductively coupled plasma optical emission spectrometry, ICP OES) oraz spektrometrii mas z jonizacją w plazmie sprzężonej indukcyjnie (ang. inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP MS). W dalszej kolejności omawiane sposoby wytwarzania MIP z użyciem różnego rodzaju układów zasilanych falowodowo lub inaczej oraz sposoby wprowadzania roztworów próbek na drodze rozpylania pneumatycznego (ang. pneumatic nebulization, PN) i ultradźwiękowego (ang. ultrasonic nebulization, USN). W tym miejscu kolejny raz muszę ze smutkiem stwierdzić, że, zważywszy na temat pracy, jej czytelnik oczekiwałby przeglądu sposobów wprowadzania próbek do MIP wraz z podaniem zalet i ograniczeń związanych z częściową równowagą termodynamiczną tego źródła wzbudzenia, będącą konsekwencją wyraźnych różnic pomiędzy temperaturami optycznymi różnych stanów wzbudzonych (elektronowych, oscylacyjnych i rotacyjnych). Wspomniany przegląd jest niestety ogólny i ponownie dotyczy szeroko pojętej spektrometrii atomowej. Z przykrością muszę stwierdzić, że osoba, która zajmuje się albo planuje zająć MIP, używając aparatu komercyjnego MP-AES firmy Agilent czy urządzeń niekomercyjnych, i chciałaby analizować próbki stałe w postaci zawiesin, doznałaby zawodu, ponieważ nie mogłaby rozeznaczyć się w stanie wiedzy nt. wprowadzania jednorodnych roztworów próbek (po

ich rozkładzie) czy zawiesin próbek nieroztworzonych do MIP. Ostatni rozdział tej części pracy doktorskiej dotyczy sposobów kalibracji stosowanych w analizie spektrometrycznej i uważam, że jest on zbędny.

W „Części doświadczalnej” opisany jest używany układ pomiarowy, w tym stanowisko do pomiarów spektrometrycznych promieniowania emitowanego przez MIP inicjowanej w zintegrowanej wnęce rezonansowej z rozkładem pola elektromagnetycznego typu TE₁₀₁, oraz układy do DSSI na drodze PN w postaci rozpylacza koncentrycznego, rozpylacza o przepływie burzliwym, rozpylacza o kanałach równoległych, rozpylacza rowkowego i rozpylacza o przepływie skupionym wraz z komorami mgielnymi (cyklonową i dwóch różnych poosiowych) i naczyniem do mikropróbkowania; USN w postaci czterokanałowego rozpylacza ultradźwiękowego z możliwością jednoczesnego wprowadzania i mieszania wprowadzanej mikropróbki ze wzorcem kalibracyjnym, wzorcem wewnętrznym i rozcieńczalnikiem wraz z odpowiednią poosiową komorą mgielną; oraz odparowania laserowego (ang. laser ablation, LA) w postaci jednostki do ablacji laserowej (Nd: YAG) oraz odpowiedniej komory ablacyjnej. W tej części opisano również stosowane procedury analityczne, tj. wzbogacanie oznaczanych pierwiastków na drodze DMSPE wraz z pomiarami przy użyciu nowo opracowanych metod (MIP OES w połączeniu z DSSI na drodze PN, USP i LA). Ponieważ analizowanymi próbkami były certyfikowane materiały odniesienia wód, tj. pitnej (ERM-CA011b), świeżej (SRM 1643e) i jeziornej (TMDA 54.5), oraz wody pobrane ze środowiska, tj. woda jeziorna, woda rzeczna i woda morska, o różnym składzie matrycowym, można oczekiwać, że zawarte w nich jony metali są w różny sposób skompleksowane przez składniki tych matryc. Nie znalazłem jednak opisu żadnej procedury przygotowania próbek, np. rozkładu materii organicznej, za wyjątkiem koniecznego ustalenia odczynu analizowanych próbek (do wartości pH 7) przez zakwaszenie/zalkalizowanie przed zatężaniem jonów metali na drodze DMSPE. Czy specjacja oznaczanych metali nie wpływa na stopień ich zatrzymania na użytym nanomateriale węglowym? Pytanie nie jest bezzasadne, jeżeli weźmie się jeszcze pod uwagę, że do kalibracji użyto metody dodatku wzorców, którymi były roztwory zawierające tylko proste jony oznaczanych metali. Nie było również konieczne w tej części pracy mnożenie podrozdziałów na stronach 70-71, aby wymienić drobny sprzęt laboratoryjny i pomocniczy używany w doświadczeniach. Niektóre zwroty użyte w opisie procedur są niewłaściwe, np. na stronie 74 – „naważono”, „przesączone na filtrze”, itp.

Najwartościowszą częścią pracy doktorskiej mgr inż. Janedy jest rozdział „Wyniki i dyskusja”, gdzie przedstawione są wyniki doświadczeń związanych z wprowadzeniem mikrolitrowych ilości zawiesin nanorurek węglowych, uprzednio użytych do zatężenia wybranych jonów metali, tj. Cd(II), Pb(II), Co(II), Cr(III) i Zn(II), z próbek różnego rodzaju wód,

do palnika MIP, aby zatomizować wprowadzony materiał i wzbudzić atomy oznaczanych metali przed ich oznaczeniem metodą OES. Zaproponowano cztery dopracowane konstrukcyjne układy wprowadzania mikroobjętości wspomnianych zawiesin przy użyciu dwu wybranych rozpylaczy pneumatycznych (rowkowy i o przepływie skupionym) i czterokanałowego rozpylacza ultradźwiękowego wraz z odpowiednimi poosiowymi komorami mgielnymi oraz układu do LA. W dalszej kolejności zoptymalizowano wybrane parametry doświadczalne nowo opracowanych metod MIP OES wraz z DSSI, które miały wpływ na wydajność rozpylania zawiesin/ odparowania osadzonych zawiesin, wydajność transportu powstałego aerozolu do palnika MIP oraz przebieg procesów atomizacji i wzbudzenia w samym źródle wzbudzenia. Zoptymalizowano również procedurę wzbogacania oznaczanych metali z próbek wody na nanorurkach węglowych. Optymalizację przeprowadzono stosując metodę wstępnie uniwartantną (korzystano wówczas z roztworów bez zawiesiny) oraz w późniejszej fazie, w odniesieniu do wyników tejże wstępnej optymalizacji, metodę simpleksów (korzystano wówczas z roztworów zawiesin). W ten sposób określono optymalne warunki przygotowania próbek wraz z optymalnymi warunkami stabilnej pracy MIP w trakcie dyskretnego wprowadzania do niej zawiesin nanorurek węglowych przy użyciu układów do PN i USN oraz LA (po uprzednim osadzeniu zawiesiny na krążku). Tym samym opracowano trzy nowe metody oznaczania Cd i Pb (opis w rozdziale 4.2.1) oraz Cd, Co, Cr, Pb i Zn (opisy w rozdziałach 4.2.2 i 4.2.3), które charakteryzowały się stosunkowo dobrymi parametrami analitycznymi, tj. precyzją, poprawnością i granicami wykrywalności. Zaproponowane układy są oryginalne i nie mają w literaturze krajowej i zagranicznej swoich odpowiedników. Odzwierciedleniem dobrego odbioru wspomnianych nowo opracowanych metod analitycznych są trzy artykuły naukowe opublikowane przez mgr inż. Janedę w 2023 roku i ściśle związane z przedmiotem jego pracy doktorskiej. Pierwsza z tych prac ukazała się w czasopiśmie *Spectrochimica Acta Part B* (współczynnik oddziaływania 3,3; liczba punktów MNiSW 100) i jest związana z rozdziałem 4.2.1 pracy doktorskiej. Druga z prac została opublikowana w czasopiśmie *Ecological Chemistry and Engineering S* (współczynnik oddziaływania 1,9; liczba punktów MNiSW 40 – a nie jak błędnie podano w spisie dorobku naukowego 200) i jest związana z rozdziałem 4.2.3 pracy doktorskiej. Trzecia praca, opublikowana w czasopiśmie *Analytical Biochemistry* (współczynnik oddziaływania 2,9; liczba punktów MNiSW 70 – a nie jak podano błędnie w spisie dorobku naukowego 100) jest natomiast związana z rozwiązaniami konstrukcyjnymi również przedstawionymi w rozdziale 4.2.1 prac doktorskiej, jednak nie dotyczy zateżnienia oznaczanych jonów metali na drodze DMSPE.

Mimo że bardzo dobrze oceniam tą część pracy doktorskiej mgr inż. Janedy, mam jednak do niego trzy pytania związane z nowo opracowanymi metodami; jedno odnosi się do

zaproponowanego rozwiązania konstrukcyjnego (rozdział 3.5.4), dwa pozostałe dotyczą sposobu sprawdzenia poprawności otrzymanych wyników (rozdział 4.7).

Pytanie 1. W zaproponowanych układach do DSSI z użyciem PN i USN ogrzewano szklany łącznik i palnik MIP. Dlaczego nie sprawdzono, jak wpływa ogrzewanie lub chłodzenie użytych poosiowych komór mgielnych na powtarzalność mierzonych sygnałów oraz ich intensywność, jak również intensywność tła w otoczeniu mierzonych linii analitycznych?

Pytanie 2. W tabelach 28-30 zestawiono certyfikowane i oznaczone stężenia oznaczanych metali w analizowanych próbkach CRM-ów przy użyciu nowo opracowanych metod. Nie sprawdzono jednak, czy porównywane wyniki, będące wartościami średnimi, należą do tej samej populacji. Można to było dowiedzieć poprzez sprawdzenie spełnienia poniższej zależności (dla $p=0,05$): $|x_{\text{ozn}} - x_{\text{CRM}}| < 2 \sqrt{u_{x_{\text{ozn}}}^2 + u_{x_{\text{CRM}}}^2}$, lub odpowiednich testów statystycznych, które mogłyby pokazać (lub nie), że różnica $x_{\text{ozn}} - x_{\text{CRM}}$ jest statystycznie nieistotna (dla $p=0,05$). Dlaczego tego nie zrobiono?

Pytanie 3. W tabelach 31-33 zamieszczono wyniki analizy próbek pobranych ze środowiska. Matryce wody morskiej oraz wody rzecznej wydają się być bardziej złożone niż matryce analizowanych CRM-ów, w szczególności wody pitnej i wody świeżej. Dlaczego nie sprawdzono poprawności wyników tych analiz, stosując porównanie z wynikami otrzymanymi przy użyciu odpowiedniej metody odniesienia, która stosowałaby rozkład matryc tychże próbek? Pytanie to nie jest bezzasadne, jeżeli weźmie się pod uwagę, że analizowane próbki nowo opracowanymi metodami nie były przed zateżaniem na drodze DMSPE w żaden sposób roztwarzane. Jaka jest pewność, że wyniki otrzymane dla analizowanych wód morskich i rzecznych odnoszą się do zawartości całkowitych oznaczanych metali?

WNIOSKI

Uważam, że recenzowana praca doktorska jest kompletna i spełnia wymogi ustawowe, o których mowa jest w art. 187 ustawy z 20 lipca 2018 roku „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” (Dziennik Ustaw 2021.0478, Dział V. Stopnie i tytuły w systemie szkolnictwa wyższego i nauki, Rozdział 2. Stopień doktora, Oddział 1. Nadawanie stopnia doktora). Chociaż rozdział 3. recenzowanej rozprawy doktorskiej (Część literaturowa) jest zbyt ogólny i może rozczarowywać wyrobionego czytelnika, zajmującego się analizą pierwiastkową metodą MIP OES, to rozdział 4 (Wyniki i dyskusja) przynosi wartościowe wyniki oraz rozwiązania metodologiczne, które związane są z analizą pierwiastkową zawiesin mikropróbek stałych

wspomnianą metodą MIP OES poprzez zastosowanie techniki DSSI. Opracowane metody wraz ze stosownymi rozwiązaniami konstrukcyjnymi to niewątpliwie rozwój chemii analitycznej i spektrometrii atomowej w odniesieniu do pierwiastkowej analizy śladowej metodą OES ze wzbudzeniem w MIP. Nowoopracowane metody analityczne mają praktyczne zastosowanie w analizie próbek różnego rodzaju wód (i innych materiałów), a ich charakterystyka analityczna jest zadowalająca, zważywszy na użyte źródło wzbudzenia oraz postać wprowadzanych próbek. Szczególnie wartościowe są metody stosujące układ do LA (prosta analiza krążków bibuły z naniesioną zawiesiną nanomateriału węglowego) oraz układ z czterokanałowym rozpylaczem ultradźwiękowym (szybka analiza zawiesin z możliwością jednoczesnego przeprowadzenia kalibracji).

Po zapoznaniu się z przedłożoną pracą doktorską oraz wspomnianymi wcześniej artykułami naukowymi pana mgr inż. Michała Janedy, jestem przekonany, że posiada on odpowiednią wiedzę teoretyczną w dyscyplinie nauki chemiczne oraz doświadczenie do samodzielnego prowadzenia prac naukowych w zakresie chemii analitycznej i spektrometrii atomowej. Wartość przedstawionych rozwiązań metodologicznych i praktyczne znaczenie nowoopracowanych metod analitycznych jest wystarczająca do nadania panu mgr inż. Michałowi Janedzie stopnia doktora nauk chemicznych.

Zwracam się do członkiń i członków Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Poznańskiej o dopuszczenie mgr inż. Michała Janedy do dalszych etapów toczącego się postępowania o nadanie stopnia doktora nauk chemicznych.

Kierownik
Katedry Chemii Analitycznej
i Metalurgii Chemicznej
P. POHL
prof. dr hab. inż. Paweł Pohl