



prof. dr hab. Przemysław Niedzielski

Poznań, 7 lutego 2024 r.

Recenzja

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

zrealizowanej w Politechnice Poznańskiej, Wydziale Technologii Chemicznej, Instytucie Chemii i Elektrochemii Technicznej, pod kierunkiem dr. hab. inż. Mariusza Ślachcińskiego

Informacje wstępne

Przedstawiona do oceny praca poświęcona jest próbie zastosowania nanomateriałów w jednoczesnym oznaczaniu pierwiastków w próbkach wód z użyciem techniki mikrofalowo wzbudzonej plazmy optycznej spektrometrii emisyjnej. Opracowane w badaniach procedury analityczne zastosowano w oznaczeniach zawartości chromu, cynku, kadmu, kobaltu i ołowiu w wodzie rzecznej i jeziornej oraz w wodzie morskiej.

Recenzji pracy dokonuję na podstawie pisma Pani Dziekan Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej. W piśmie tym jako podstawę prawną postępowania doktorskiego wskazano Ustawę z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce. W recenzji oceniłem zatem spełnianie wymagań zawartych w aktualnie obowiązującej ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (tekst jednolity: Dz.U. 2023 poz. 742 z późn. zm.).

Ocena strony formalnej pracy

Praca jest obszerna i liczy 193 numerowane strony. Składa się z 12 części, przy czym 6 rozdziałów zawiera część merytoryczną pracy uzupełnioną o streszczenie w języku polskim i angielskim oraz informację o aktywności naukowej Autora. W pracy można odnaleźć 94 rysunki i 32 tabele, przy czym 72 rysunki i 29 tabel zawarto w części pracy omawiającej wyniki badań Autora. Praca zawiera bardzo obszerną bibliografię obejmującą 208 pozycji. Cennym uzupełnieniem pracy jest spis stosowanych skrótowców (akronimów) oraz spisy tabel i rysunków. Praca została napisana w sposób zrozumiały, z zachowaniem staranności i jasności sformułowań. Dobrze świadczy o Autorze pracy niewielka ilość błędów: gramatycznych czy tzw. literówek, które nie wpływają na jakość tekstu. **Stronę formalną pracy oceniam jako prawidłową, odpowiadającą wymogom stawianym rozprawom naukowym** (art. 187 pkt. 3, 4 ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce).

Ocena merytoryczna pracy

Rozprawa rozpoczyna się omówieniem literaturowym (Rozdział 2). W tej części pracy przedstawione zostały informacje na temat ekstrakcyjnego wzbogacania metali, nanorurek węglowych, techniki oznaczania pierwiastków przy ich wzbogacaniu na nanorurkach węglowych, systemy wprowadzania próbek w spektrometrii atomowej oraz metody kalibracji. Każde z powyższych zagadnień zostało omówione z zachowaniem proporcji pomiędzy szczegółowością a jasnością omówienia. Wśród procedur ekstrakcyjnego wzbogacania metali Autor wskazał ekstrakcję w układzie ciecz-ciecz, ekstrakcję do fazy stałej oraz dyspersyjną ekstrakcję do mikrofazy stałej. Następnie przedstawione zostały nanorurki węglowe, jako materiał stosowany w oznaczaniu śladowych ilości pierwiastków. Omówione zostały zarówno właściwości jak i sposoby otrzymywania nanorurek węglowych. Wskazano również techniki analityczne stosowane w oznaczeniach pierwiastków. Ta część budzi niedosyt, gdyż Autor ograniczył się do omówienia jedynie technik absorpcyjnej spektrometrii atomowej z różnymi atomizerami (atomizacja płomieniowa i elektrotermiczna atomizacja w kuwecie grafitowej) oraz technik optycznej spektrometrii emisyjnej z różnymi źródłami wzbudzenia (plazma sprzężona indukcyjnie, plazma indukowana mikrofalowo). Jakkolwiek Autor uzasadnia swój wybór tym, że wskazane techniki stosowane są najczęściej, to jednak brakuje wskazania tu innych technik stosowanych przy oznaczaniu pierwiastków wzbogaconych na nanorurkach węglowych. Kolejna część omówienia literatury przedstawia systemy wprowadzania próbek stosowane w spektrometrii atomowej oraz różne strategie kalibracji. Mimo rozległości i różnorodności materiału zachowana została płynność omawiania kolejnych informacji.

Lektura wstępu literaturowego pozwala na stwierdzenie, że zgodnie z wymogami ustawowymi Autor wykazuje ogólną wiedzę teoretyczną w dziedzinie, w której prowadzi badania (art. 187 pkt. 1 ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce).

Część doświadczalna rozprawy jest podzielona na następujące części: opis aparatury, zestawienie stosowanych odczynników, gazów i roztworów, przedstawienie używanych certyfikowanych materiałów odniesienia oraz analizowanych próbek oraz opis procedur analitycznych. Ta część pracy jest szczegółowa, ilustrowana dobrej jakości rysunkami i fotografiami a wybrane dane zostały zestawione w tabelach. Informacje zawarte w tej części rozprawy w większości nie budzą wątpliwości a ich szczegółowość pozwala na dobre zapoznanie się z badaniami Doktoranta.

Zadeklarowanym przez Autora celem badań było określenie możliwości wprowadzania wybranych pierwiastków, po wzbogaceniu na nanorurkach węglowych, do plazmy indukowanej mikrofalowo z użyciem metody mikropróbki. Doktorant na podstawie jasno opisanych doświadczeń konsekwentnie dokonał wyboru poszczególnych części aparatury analitycznej i warunków prowadzenia analiz. Opisany został tu między innymi wybór długości fali, rodzaj rozpylacza (zarówno rozpylacze pneumatyczne jak i ultradźwiękowy) i komory mgielnej, moc generowania plazmy oraz natężenia przepływów gazu rozpylającego aerozol i tworzącego plazmę. Podobne działania wskazano w przypadku wprowadzania próbki do plazmy z użyciem odparowania laserowego (między innymi wybór mocy generowania plazmy, natężenia przepływu gazu tworzącego plazmę, natężenie gazu transportującego odparowany laserem materiał do plazmy, energia promieniowania i średnica wiązki lasera). Trzecim zespołem problemów rozwiązanych i opisanych przez Doktoranta było określenie najlepszych warunków prowadzenia procesu wzbogacania na nanorurkach węglowych (pH, objętość próbki, masa sorbentu, czas procesu wzbogacania). Ponadto Doktorant zbadał wpływ różnych czynników na wartość sygnału rejestrowanego dla ślepej próby, efekt pamięci oraz wpływ makroskładników wód na sygnał analityczny. Zakończeniem tej części rozważań było określenie wybranych parametrów metrologicznych (niezbyt precyzyjnie określanych przez Autora jako parametry analityczne), choć ograniczenie się do podania wartości granicy wykrywalności oraz precyzji wydaje się zdecydowanie niewystarczające. Doktorant określił również spójność (określaną przez siebie jako poprawność) wyników pomiarów (poprzez analizy trzech certyfikowanych materiałów podniesienia o matrycy wodnej). Niestety zdecydowanie brakuje tu analizy czynników wpływających na wartość niepewności pomiarów

i wyznaczenia wartości niepewności złożonej rozszerzonej na podstawie budżetu niepewności, szczególnie dla analiz próbek rzeczywistych. Podobnie niedosyt budzi zwieńczenie pracy Doktoranta jakim jest niewątpliwie analiza próbek rzeczywistych. Autor ograniczył się tu do analizy tylko trzech próbek dla każdej z wybranych procedur analitycznych. Brak jakichkolwiek informacji o matrycy tych próbek (choćby o zawartości głównych anionów i kationów) przy zdecydowanie zbyt małej ilości próbek nie pozwala na jednoznaczną ocenę możliwości aplikacyjnych opracowanych procedur.

Elementy nowości naukowej

Doktorant przedstawił oryginalne procedury oznaczania zawartości wybranych pierwiastków w wodach naturalnych, stosując wzbogacanie z użyciem nanorurek węglowych i mikrofalowo wzbudzoną plazmę optyczną spektrometrię emisyjną jako technikę analityczną. Opracowane procedury mogą być przydatne w analityce wód.

Podsumowując można zatem stwierdzić, że zgodnie z wymogami ustawowymi oceniana praca stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego a Autor posiadał umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej (co spełnia wymagania zawarte w art. 187 pkt. 2 ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce).

W końcowej części pracy Autor zawarł zestawienie swojego dorobku naukowego. Doktorant jest współautorem pięciu publikacji naukowych oraz jednego artykułu w czasopiśmie branżowym i również jednego artykułu w recenzowanych materiałach konferencyjnych. Dorobek naukowy uzupełniają trzy wystąpienia ustne i jeden plakat prezentowane na konferencjach krajowych. Nie jest to zestawienie imponujące, jednak wykracza zdecydowanie poza prawne wymagania dotyczące liczby i rodzaju publikacji naukowych osoby ubiegającej się o stopień naukowy doktora.

Uwagi ogólne

Należy podkreślić, że rozprawa napisana jest w sposób poprawny. Jednakże Autor nie ustrzegł się niejasności. Poza wskazanymi powyżej wątpliwościami budzi jedynie kilka kwestii:

- Autor używa zamiennie akronimów ET AAS i GF AAS, pierwszy z nich nie jest do końca jednoznaczny;
- Autor konsekwentnie unika stosowania określeń pochodzących z języka angielskiego stąd nieodpowiednie wydaje się używanie sformułowania „ablacja laserowa” czy też „metoda

standaryzacji wewnętrznej”;

- metoda krzywej kalibracyjnej nie jest ograniczona do stosowania jedynie zależności liniowej, szczególnie w technikach analitycznych opartych o badanie emisji promieniowania znajdują zastosowanie algorytmy nieliniowej interpolacji;

- Autor zestawia jako tożsame zastosowanie dodatku wzorca i wzorca wewnętrznego – obie procedury pozwalają jednak na uzyskanie zupełnie innych informacji o przebiegu procesu analitycznego;

- w opisie przygotowania próbek rzeczywistych do analizy podano informację o ich przesączeniu. Z tekstu nie wynika czy próbki były sączone bezpośrednio po pobraniu czy też już po ich zakwaszeniu bezpośrednio przed analizą. Nie podano również rodzaju stosowanego filtra, w tym średnicy jego porów.

Uwagi szczegółowe

Od strony redakcyjnej praca została przygotowana starannie a niewielka ilość błędów czy tzw. literówek nie utrudnia lektury, nie wymaga też szczególnego podkreślenia, czy wyszczególnienia.

Zagadnienia do wyjaśnienia (pytania do Doktoranta):

Przedstawione powyżej uwagi i komentarze nie obniżają pozytywnej oceny pracy i nie oczekuję, by Doktorant się do nich ustosunkował. Stały się one jednak podstawą do sformułowania zagadnień wymagających wyjaśnienia (w możliwie skondensowanej formie) przez Autora pracy:

1. Prosiłbym o zestawienie możliwości i ograniczeń techniki MIP OES i porównanie tej techniki analitycznej z techniką ICP OES.
2. Pomiął Pan kwestię oszacowania niepewności złożonej rozszerzonej dla procedur analitycznych. Prosiłbym o wskazanie istotnych źródeł niepewności (tylko wpływających na wartość niepewności a nie wszystkich potencjalnych – np. w postaci diagramów Ishikawy) dla każdej z procedur zastosowanych w analizie próbek rzeczywistych (rozdział 4.8), omówienie owych źródeł niepewności oraz podanie wartości niepewności złożonej rozszerzonej dla tych procedur.

Wniosek o wyróżnienie pracy

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska może zostać uznana za ponadprzeciętną. Wyróżnienia zasługuje zarówno postawiony ambitny cel naukowy, jak i osiągnięte możliwości

aplikacyjne (mimo wskazanej powyżej niedoskonałości tej części badań). Doktorant opracował i szczegółowo udokumentował nowe procedury analityczne, które mogą znaleźć zastosowanie w analityce wód. **Biorąc pod uwagę aspekt poznawczy i użyteczny badań uważam, że rozprawa Pana mgr. inż. Michała Krzysztofa Janedy zasługuje na wyróżnienie.**

Podsumowanie

Podsumowując stwierdzam, iż przedstawiona przez Pana mgr. inż. Michała Krzysztofa Janedy „Oznaczanie metali wzbogaconych na nanomateriałach z zastosowaniem optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą indukowaną mikrofalowo” spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim określone w ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce. Zgodnie z zapisem przywoływanego aktu prawnego oceniana praca stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego a Autor posiadał umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. **W związku z tym wnoszę o dopuszczenie Pana mgr. inż. Michała Krzysztofa Janedy do dalszych etapów przewodu doktorskiego, jednocześnie wnioskując o wyróżnienie przedstawionej do oceny pracy.**

Prof. dr hab. Przemysław Niedzielski

