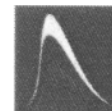




Prof. dr hab. Krystyna Pyrzyńska

Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii
Pracownia Analizy Przepływowej I Chromatografii
Pasteura 1, 02-093 Warszawa, e-mail: kryspyrz@chem.uw.edu.pl



27.03.2015

RECENZJA

**rozprawy doktorskiej mgr Kariny Kocot
pt. „Mikroekstrakcja w zateżaniu i oznaczaniu śladowych ilości pierwiastków
technikami rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej”**

Praca doktorska mgr Kariny Kocot na temat wykorzystania technik mikroekstrakcji do zateżania i wydzielania śladowych ilości jonów metali przed ich oznaczaniem metodami rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej jest kontynuacją i rozszerzeniem badań prowadzonych w Zakładzie Chemii Analitycznej Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego pod kierunkiem dr hab. Rafała Sitko, prof. UŚ. Rozprawa doktorska została przedstawiona w postaci spójnego tematycznie cyklu artykułów opublikowanych w czasopismach naukowych.

W krótkim wstępie literaturowym swojej rozprawy Doktorantka przedstawiła zagadnienia związane z zastosowaniem techniki mikroekstrakcji do ciekłej oraz do fazy stałej, a także metody pomiarowe wykorzystywane w oznaczaniu jonów metali zateżanych przy użyciu tych technik. Osobny rozdział poświęciła wykorzystaniu rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej (XRF) w różnych wariantach pomiarowych do oznaczania jonów metali.

Prezentowany cykl opublikowanych artykułów naukowych jest bardzo spójny tematycznie i dotyczy opracowania warunków prowadzenia procesów mikroekstrakcji do fazy ciekłej i fazy stałej w celu uzyskania wysokich wartości współczynników zateżania oznaczanych pierwiastków, a więc i możliwie niskich granic wykrywalności. Dyspersyjną mikroekstrakcję w układzie ciecz-ciecz wykorzystano do wyodrębniania i zateżania szeregu jonów metali w obecności odczynników chelatujących – dietyloditiokarbaminianu sodu oraz pirolidynoditiokarbaminianu amonu (APDC). Sprawdzone różne sposoby nanoszenia wzbogaconej fazy organicznej na podłoże do pomiaru techniką XRF z dyspersją energii w celu dopasowania średnicy cienkiej warstwy próbki do rozmiarów wiązki promieniowania rentgenowskiego. Dodatkowo szczegółowo zbadano niepewności związane z każdym etapem proponowanej procedury analitycznej (ekstrakcja, nanoszenie fazy organicznej, pomiar końcowy). Warto podkreślić, że uzyskane bardzo wysokie współczynniki zateżania oraz niskie wartości granic wykrywalności są poniżej maksymalnych dopuszczalnych poziomów zanieczyszczeń dla wód pitnych.

W technice mikroekstrakcji do fazy stałej jako adsorbent do zateżnienia jonów metali w postaci ich kompleksów z APDC wykorzystano utlenione wielościenne nanorurki węglowe oraz grafen. Nanocząstki węglowe dzięki dużej powierzchni właściwej mogą być zużyte w tej technice w mikrogramowych ilościach. Ponadto po procesie zateżnienia możliwe jest uzyskanie cienkich próbek i w konsekwencji zaniedbanie efektów matrycowych. Kontynuacją badań dotyczących zastosowania grafenu jako adsorbentu w technice mikroekstrakcji do fazy stałej było opracowanie procedury analitycznej umożliwiającej analizę specyficzną nieorganicznych połączeń selenu.

W końcowym rozdziale Doktoranta podsumowała uzyskane wyniki i porównała stosowane metody zateżnienia pod względem uzyskanych wartości współczynników zateżnienia, granic wykrywalności oraz precyzji pomiarów. Warto byłoby moim zdaniem zamieścić także kilka słów na temat porównania tych wyników z danymi literaturowymi, gdzie stosowano inne metody końcowej detekcji, ale podobne techniki zateżnienia, a które to prace tak obszernie cytowano we wstępie (str. 12 oraz 15-16).

Cykl artykułów wchodzących w skład rozprawy doktorskiej mgr Kocot został opublikowany w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym o bardzo wysokim (jak na chemię analityczną) współczynniku oddziaływania (IF). Każda z tych prac została oceniona przez 2-3 recenzentów, więc nie ma potrzeby powtarzać tej procedury. Jednak czytając całość nasuwają się pewne pytania i chciałabym prosić o wyjaśnienie pewnych kwestii.

1. Czym był spowodowany wybór poszczególnych grup jonów metali, które były badane pod kątem możliwości ich zateżnienia i wydzielania poszczególnymi technikami mikroekstrakcji? Przydałoby się też wyjaśnienie, z jakich powodów nie dołączono do tego zestawu (oprócz jednego przypadku) jonów Cd(II). Oznaczanie śladowych ilości tego pierwiastka ze względu na jego toksyczne działanie jest obecnie rutynowym elementem procesu badania stanu środowiska oraz kontroli jakości żywności.
2. W technice mikroekstrakcji do fazy stałej stosowano utlenione nanorurki węglowe ze względu na ich lepszą rozpraszalność w wodzie. Natomiast powierzchnia stosowanego grafenu nie była poddana procesowi utleniania. Czy obecność większej ilości tlenowych grup funkcyjnych (karboksylowych, hydroksylowych czy karbonylowych) na jego powierzchni umożliwiłaby otrzymanie jego stabilnej zawiesiny w wodzie bez konieczności dodatku środka powierzchniowo czynnego (Triton-X-1000)? Proszę o komentarz.
3. Na str. 29 komentarza wyników jest uwaga, że „wyniki przedstawione w tabeli 5 (praca [D5]) pokazują, że opracowana procedura analityczna może również znaleźć zastosowanie do oznaczania śladowych ilości selenu w próbkach biologicznych”. Czy przedstawione wyniki w tej tabeli odnoszą się do zawartości całkowitego selenu czy Se(IV)? W próbkach biologicznych selen może występować także w postaci połączeń organicznych, np. selenoaminokwasów. Czy można oznaczyć ich zawartość według proponowanej procedury analizy specyficznego selenu?

Wymienione powyżej uwagi nie zmieniają mojej wysokiej oceny merytorycznej pracy. Praca zawiera bardzo obszerny materiał doświadczalny, a Autorkę cechuje

pomysłowość w rozwiązaniach eksperymentalnych oraz umiejętność w operowaniu różnorodnymi technikami pomiarowymi. Zaproponowane w pracy procedury analityczne z wykorzystaniem mikroekstrakcji do fazy ciekłej oraz do fazy stałej pozwoliły na uzyskanie bardzo niskich granic wykrywalności rozszerzając znacznie możliwości zastosowania rentgenowskiej spektrofotometrii fluorescencyjnej. Uważam, że przedstawiona do recenzji praca w pełni spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim, które zostały określone art. 13 Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym z dnia 14 marca 2013 roku wraz z późniejszymi zmianami. Wnoszę więc o dopuszczenie mgr Kariny Kocot do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

L. Rypuś