



Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny
Prof. dr hab. inż. Maria Balcerzak
Katedra Chemii Analitycznej
Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa
tel.: (+48) 22 2345104, e-mail: mbal@ch.pw.edu.pl



Warszawa, 15.04.2015

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Kariny Kocot

Tytuł rozprawy: **Mikroekstrakcja w zateżnieniu i oznaczaniu śladowych ilości pierwiastków technikami rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej**

wykonanej w Instytucie Chemii Wydziału Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach

Tematyka recenzowanej rozprawy obejmuje badania nad opracowaniem metod zagęszczania śladowych ilości wybranych jonów: Fe(III), Co(II), Zn(II), Ga(III), Ni(II), Cu(II), Pb(II), Cd(II) i Se(IV), z wykorzystaniem technik dyspersyjnej mikroekstrakcji w układzie ciecz-ciecz i mikroekstrakcji do fazy stałej oraz ich oznaczania techniką fluorescencji rentgenowskiej. Tematyka pracy doktorskiej dotyczy najnowszych kierunków badań w chemii analitycznej związanych z udoskonalaniem metod przygotowania próbek mających na celu zwiększenie możliwości procedur analitycznych w aspekcie identyfikacji i oznaczania śladowych ilości różnorodnych substancji poprzez zwiększanie czułości i selektywności oznaczania. Praca doktorska została wykonana w Instytucie Chemii Uniwersytetu Śląskiego, jednostce o wieloletniej tradycji w rozwoju i analitycznych zastosowaniach techniki rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej, pod kierunkiem dr hab. Rafała Sitko, prof. UŚ. Zespół naukowy prof. Rafała Sitko prowadzi od kilku lat intensywne badania nad wprowadzeniem nowych metod zagęszczania śladowych ilości jonów metali przed oznaczaniem techniką rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej wykorzystujących dyspersyjną mikroekstrakcję w układach ciecz-ciecz i ciecz-ciało stałe z zastosowaniem w charakterze stałych sorbentów nanomateriałów węglowych. Recenzowana praca stanowi fragment prowadzonych prac.

Postawę pracy doktorskiej stanowi 5 publikacji (D1–D5) w wiodących światowych czasopismach naukowych o znaczącym współczynniku oddziaływania: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*: (D1) 2011 rok (IF 3,220) i (D3) 2013 rok (IF 3,396), *Spectrochimica Acta Part B*: (D2) 2012 rok (IF 3,141) i (D4) 2014 rok (IF 3,150), oraz *Talanta*: (D5) 2015 rok (IF 3,511). Publikacje są wieloautorskie, w czterech z nich Doktorantka jest pierwszym autorem, co sugeruje wiodącą rolę i największy wkład w zaprezentowane badania. Potwierdzają to załączone oświadczenia (w sumie 15) współautorów publikacji. Przedstawione w publikacjach badania zostały wykonane we współpracy z zagranicznymi ośrodkami naukowymi, z Hiszpanii (University of Girona i Institute of Earth Sciences „Jaume Almera” w Barcelonie) i Włoch (University of Genoa). Kopie opublikowanych prac są dołączone do zbiorczego opracowania stanowiącego rozprawę doktorską liczącego w sumie 85 stron.

Rozprawa zawiera streszczenie w języku polskim (str. 5) i w języku angielskim (str. 6), wykaz stosowanych skrótów (str. 7 i 8), teoretyczne wprowadzenie do stosowanych metod badawczych (str. 9–18), sformułowanie celu pracy (str. 19), zwięzły opis treści poszczególnych publikacji (str. 20–29), podsumowanie i wnioski końcowe (str. 30–31), wykaz cytowanych 203. źródłowych pozycji literaturowych tematycznie związanych z prowadzonymi badaniami (str. 32–41) i kopie opublikowanych prac (str. 42–80). Do treści rozprawy jest dołączony życiorys Autorki i wykaz dorobku naukowego obejmujący w sumie 7. publikacji naukowych, 8. ustnych prezentacji konferencyjnych (we wszystkich Doktorantka była pierwszym współautorem) i 21. plakatów prezentowanych na konferencjach naukowych. Sumaryczne dane dotyczące dorobku naukowego Doktorantki to: IF 16,418, indeks Hirscha 4 i liczba cytowań bez autocytowań 54 (baza Web of Science). Taki dorobek naukowy na etapie przygotowywania pracy doktorskiej należy uznać za znaczący.

W ramach prowadzonych prac badawczych Doktorantka opracowała metody jednoczesnego oznaczania śladowych ilości jonów Fe(III), Co(II), Zn(II), Ga(III), Se(IV) i Pb(II) (praca D1) oraz Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Se(IV) i Pb(II) (praca D2) techniką XRF po grupowym przeprowadzeniu w kompleksy chelatowe z nieselektywnymi odczynnikami kompleksującymi: (pirolidynoditiokarbaminianem (APDK), dietyloditiokarbaminianem (DDTK) i ditizonem) i dyspersyjnej mikroekstrakcji w układzie ciecz (DLLME). Ekstrakcja analitów do mikrokropeł (rzędu 20–30 μL) ekstrahenta oddzielanych od badanej próbki i odpowiednio nanoszonych na podłoże w postaci cienkiej warstwy o niewielkiej, rzędu kilku milimetrów, średnicy umożliwia dopasowanie wielkości próbki do rozmiarów mikrowiązki promieniowania rentgenowskiego, co bezpośrednio

wpływa na intensywność mierzonych sygnałów. Opublikowane tematycznie związane prace zawierają bardzo staranny opis optymalizacji parametrów mogących mieć wpływ na efektywność ekstrakcji i wielkość rejestrowanych sygnałów analitów. Te etapy badań są prowadzone wręcz modelowo. Zaproponowane metody oznaczania w układach jon metalu-odczynnik kompleksujący-DLLME-detekcja XRF charakteryzują się wysokimi współczynnikami zagęszczania (do 250 dla 5 mL fazy wodnej) i bardzo atrakcyjnymi granicami wykrywalności (od 1,5 ng/mL (Co) do 4,1 ng/mL (Pb)). Doktorantka sprawdziła przydatność opracowanych metod w analizie wód pitnych i wód środowiskowych. Otrzymała dużą zgodność z wynikami otrzymanymi dla tych samych próbek techniką AAS.

Efektywność zagęszczania jonów metali bezpośrednio z roztworów wodnych i po przeprowadzeniu w kompleks z pirolidynoditiokarbaminianem badano także z wykorzystaniem dyspersyjnej mikro ekstrakcji do fazy stałej (DMSPE) stosując w charakterze sorbentów wielościennie nanorurki węglowe (praca D3) i grafen (prace D4 i D5). Szczególnie w przypadku grafenu otrzymano wysokie współczynniki zagęszczania w zakresie od 400 dla jonów Pb(II) do 2200–2500 dla jonów Co(II), Ni(II) i Cu(II), oraz niskie granice wykrywalności od 0,07 ng/mL Ni(II) do 0,20 ng/mL Pb(II) (praca D4). Badany układ okazał się przydatny w analizie specjacyjnej selenu umożliwiając oznaczanie Se(IV) (praca D5) w postaci kompleksu z pirolidynoditiokarbaminianem zagęszczanego na grafenie (wartość współczynnika zagęszczania 1013, granicy wykrywalności 0,032 ng/mL). Przydatność metody oznaczania selenu doktorantka potwierdziła w analizie wód pitnych i środowiskowych oraz w analizie dwóch certyfikowanych materiałów odniesienia o matrycy biologicznej. Na uwagę zasługuje bardzo staranna optymalizacja warunków ekstrakcji do fazy stałej oraz przygotowania próbek do detekcji techniką XRF.

W podsumowaniu efektów badań stanowiących treść rozprawy doktorskiej należy podkreślić znaczące rozszerzenie możliwości aplikacyjnych techniki XRF w zakresie oznaczania śladowych ilości pierwiastków poprzez istotne polepszenie wartości granic wykrywalności i selektywności metod w porównaniu do dotychczas stosowanych. Na uwagę zasługuje pionierski charakter prac prowadzonych w zespole w zakresie sprzężenia metod zagęszczania pierwiastków w skali mikro z detekcją techniką μ -XRF.

Opublikowanie publikacji w prestiżowych czasopismach naukowych stanowi dowód ich oryginalności naukowej, poprawności prezentacji badań i formułowania wniosków. Dodatkowy recenzent wyłaniany na etapie zbiorczej oceny prac ma znacząco utrudnione zadanie w formułowaniu krytycznych uwag. Pozostaje możliwość zadania pytań w celu

ewentualnego bliższego wyjaśnienia opisu lub interpretacji prezentowanych wyników badań bądź tylko ich skomentowania. Jako recenzent chciałabym zapytać o:

1. Podaną górną granicę oznaczalności jonów metali 0,4 µg/mL (praca D1 i D2) w postaci kompleksów z APDK i DDTK i wyjaśnienie dotyczące ich strącania powyżej podanego stężenia oraz nie ulegania ekstrakcji rozpuszczalnikiem organicznym. W jakich warunkach kompleksy M^{n+} - APDK i M^{n+} - DDTK ulegają strącaniu i rozpuszczaniu?
2. Sugerowany w pracy D3 mechanizm ekstrakcji do fazy stałej dotyczy tylko chelatowych kompleksów metali. Warto byłoby uzupełnić tę informację o prawdopodobny mechanizm potwierdzonej w pracy sorpcji nieskompleksowanych jonów metali.
3. Praca D3: W podpisie rysunku 2 nie podano stężeń jonów Pb(II) i Cu(II) w próbkach poddawanych ekstrakcji w obecności odczynnika chelatującego i bez jego użycia. Zależności zaprezentowane na rysunku sugerują bardzo zbliżoną wydajność ekstrakcji w obydwu układach w optymalnym wybranym pH. Korzystne dla uzasadnienia wyboru układu z zastosowaniem odczynnika kompleksującego byłoby podanie wartości różnic w efektywności ekstrakcji jonów bezpośrednio z roztworu i po ich skompleksowaniu.
4. Intrygujące są oznaczone mniejsze ilości Cd w ściekach (3,4 ng/mL) niż w wodzie rzecznej (3,9 ng/mL) i morskiej (5 ng/mL) oraz identyczne ilości Pb (7 ng/mL) w wodzie rzecznej i w ściekach (praca D3). Chyba należy wysnuć wniosek, że użyte w pracy terminy „woda rzeczna”, „woda morska” i „ścieki” są zbyt ogólne. Korzystna byłaby bliższa charakterystyka badanych próbek.
5. Praca D4, Tabela 4: Nie jest jasne źródło jonów Co (4,4 ng/mL) i Cu (14 ng/mL) w badanej w pracy syntetycznej wodzie morskiej. Wyjaśnienia wymaga w jakim stopniu skład tej wody odpowiadał składowi syntetycznej wody podanemu w rozdziale 2.3 pracy (przygotowanej bez dodatku jonów Co i Cu).
6. Praca D5, Tabela 4: są podane dwie różne dane dla Se(IV) w badanych próbkach wody (wód?) mineralnej: $1,6 \pm 0,1$ ng/mL i <DL. Jakie były tego przyczyny? Nie zaznaczono tego, że badano różne wody mineralne, gdyby jednak tak było to uzasadnienia wymaga badanie odzysku Se(IV) i Se(VI) dla różnych próbek wód.
7. Używane w pracy wyrażenia „pomiar małych objętości próbki” i „pomiar próbek” są niezręczne. W analityce chemicznej mierzy się sygnały analitów (nie mierzy się próbek).

Reasumując potwierdzam nowatorski kierunek badań zaprezentowany w recenzowanej rozprawie doktorskiej, ze znaczącymi efektami w postaci atrakcyjnych pod względem czułości i selektywności wielopierwiastkowych metod oznaczania śladowych ilości

analitów techniką XRF, o dużych możliwościach aplikacyjnych szczególnie w badaniach materiałów o złożonych matrycach, np. środowiskowych.

Zgodnie z wymaganiami stawianymi rozprawom doktorskim (*Ustawa z dnia 14.03.2003 roku „O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki”*, z późniejszymi zmianami), wnioskuję o przyjęcie recenzowanej rozprawy i dopuszczenie mgr Kariny Kocot do dalszych etapów przewodu doktorskiego w celu uzyskania stopnia doktora. Jednocześnie uwzględniając innowacyjny charakter badań i znaczący dorobek naukowy Doktorantki w postaci tematycznie związanych publikacji w liczących się czasopismach o zasięgu światowym wnioskuję o wyróżnienie rozprawy.

.....
(prof. dr hab. Maria Balcerzak)