



Prof. dr hab. Krystyna Pyrżyńska
Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii
Pracownia Analizy Przepływowej i Chromatografii
Pasteura 1, 02-093 Warszawa
e-mail: kryspyrz@chem.uw.edu.pl



12.II 2014

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Roberta Skorka

**pt. „Nanorurki węglowe w zatężaniu i oznaczaniu pierwiastków śladowych techniką
rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej”**

Jednym z dominujących obszarów w badaniach z zakresu chemii analitycznej jest ochrona środowiska, kontrola jego zanieczyszczeń oraz rola pierwiastków śladowych w procesach biogeochemicznych. Pomimo szybkiego rozwoju instrumentalnych technik pomiarowych, oznaczanie niskich zawartości/stężeń metali w próbkach naturalnych stwarza wiele trudności ze względu na silne efekty matrycowe. Konsekwencją wpływu matrycy na sygnały analityczne jest pogorszenie dokładności, granicy wykrywalności i spadek precyzji pomiarów. Do procedury analitycznej wprowadzany jest zatem etap selektywnego wydzielania oznaczanych pierwiastków i/lub ich wzbogacania przed właściwym oznaczaniem. Konieczność monitorowania poziomu stężeń pierwiastków śladowych w różnych obiektach środowiska naturalnego stymuluje badania dotyczące opracowywania nowych i selektywnych procedur analitycznych do ich oznaczania. Podejmująca te tematykę rozprawa doktorska mgr Roberta Skorka, której promotorem jest dr hab. Rafała Sitko, prof. UŚ, znajduje się z pewnością w nurcie aktualnych zagadnień badawczych. Jej głównym celem było zbadanie możliwości wykorzystania nowego rodzaju sorbentów węglowych jakimi są nanorurki węglowe do zatężania i oznaczania szeregu pierwiastków śladowych z zastosowaniem techniki rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej.

W części literaturowej pracy znalazł się obszernie omówiony przegląd metod stosowanych do zatężania pierwiastków oraz charakterystyka i zastosowanie nanorurek węglowych w technice ekstrakcji do fazy stałej. Osobny rozdział mgr Skorek poświęcił

tematowi zastosowania rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej w chemii analitycznej.

Część eksperymentalna pracy rozpoczyna się od opisu sposobu przygotowania stosowanych nanorurek węglowych. Wyznaczono ich podstawowe parametry fizykochemiczne, jak skład pierwiastkowy oraz rodzaj i ilość utworzonych w procesie utlenienia powierzchniowych grup funkcyjnych, a badania morfologiczne powierzchni nanorurek i przemian towarzyszącym ich modyfikacjom wykonano z zastosowaniem spektroskopii furierowskiej w zakresie podczerwieni oraz skaningowej mikroskopii elektronowej z mikroanalizą rentgenowską. Szkoda, że do tego zestawu parametrów nie dołączono powierzchni właściwej oraz pH punktu ładunku zerowego. O ważności tego ostatniego parametru Doktorant wspomniał na str. 67 swojej pracy, a znajomość jego wartości byłaby bardzo pomocna przy omawianiu wpływu pH roztworów jonów metali na efektywność ich sorpcji (§ 4.5.1. rys. 4.5.3.). Autor przedstawił na wykresach (rys. 4.5.1.) wygenerowane komputerowo zależności występowania różnych form chemicznych badanych jonów metali w funkcji pH i wykorzystał je do dyskusji otrzymanych wyników.

Część doświadczalna badań własnych mgr Skorka to badania wpływu wielu czynników, które mogą mieć wpływ na sorpcję wybranych jonów metali (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Se i Pb). Autor sprawdził wpływ pH, obecności kationowego i anionowego środka powierzchniowo czynnego, pirolidynoditiokarbaminianu amonu (APDC) jako czynnika kompleksującego jony metali, a także wpływ ilości dodawanych nanorurek węglowych pod kątem optymalizacji pomiaru XRF, objętości roztworu próbki i czasu kontaktu sorbentu z roztworem analitów. Moim zdaniem, ciekawe byłyby także badania wpływu stężenia jonów metali na pojemność sorpcyjną nanorurek, a więc klasyczne krzywe adsorpcji umożliwiające uszeregowanie badanych jonów metali względem ich powinowactwa do nanorurek w danych warunkach.

Na podstawie uzyskanych wyników mgr Skorek zaproponował optymalne warunki wykorzystania nanorurek węglowych do zateżniania i oznaczania wybranych jonów metali techniką rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej oraz zaproponował odpowiednie schematy procedur analitycznych. Przeprowadził także ich walidację, wyznaczając zakres liniowości i czułości metody, wartości granic wykrywalności i oznaczalności oraz odzysku, Sprawdził także wpływ tzw. pierwiastków matrycowych. Opracowana metoda została wykorzystana w analizie próbek wody wodociągowej oraz ścieków metoda dodatku wzorca.

Jak w każdej ocenianej pracy doszukać się można różnych niejasności i uchybień. Wywiązując się z tego obowiązku, muszę stwierdzić, że przedstawiona do recenzji praca zawiera ich niewiele i jest bardzo starannie opracowana pod względem graficznym. Ale mam też kilka uwag i pytań:

- W p. 4.1. (str. 51) opisującym stosowane odczynniki brak danych odnośnie formy chemicznej w jakiej występował selen w stosowanych roztworach wzorcowych. W badaniach stosowano zarówno roztwory Se(IV) jak i Se(VI).
- Z jakich powodów do zestawu badanych jonów metali nie dołączono jonów Cd(II) ? Oznaczanie śladowych zawartości tego pierwiastka ze względu na jego toksyczne działanie jest obecnie rutynowym elementem procesu badania stanu środowiska oraz kontroli jakości żywności.
- Brak komentarza dotyczącego możliwości wytracania się jonów metali w postaci np. osadów wodorotlenków przy wyższych wartościach pH, gdzie ich sorpcja jest najwyższa. Ta duża efektywność ekstrakcji dyspersyjnej może być spowodowana zarówno sorpcją jak i wytrącaniem.
- Jak Autor porównał by możliwości zastosowania nanorurek węglowych i popularnego węgla aktywnego (przygotowanych w taki sam sposób) do zateżniania badanych jonów metali ?

W podsumowaniu chcę podkreślić, że praca zawiera bardzo obszerny materiał doświadczalny. Autora cechuje pomysłowość w rozwiązaniach eksperymentalnych oraz umiejętność w operowaniu różnorodnymi technikami badawczymi. Wyniki przedstawione w rozprawie zostały opublikowane w czasopismach o zasięgu międzynarodowym i wysokim współczynniku oddziaływania. Uważam, że przedstawiona do recenzji praca w pełni spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim, które zostały określone w art. 13 *Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym* z dnia 14 marca 2003 roku wraz z późniejszymi zmianami. Wnoszę więc o dopuszczenie mgr Roberta Skorka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Krymisiy