Prof. dr hab. inż. Wiesław Żyrnicki
Em. prof. zw. Wydziału Chemicznego
Politechniki Wrocławskiej

Wrocław, 16 marca 2014

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr Roberta Skorka zatytułowanej „Nanorurki węglowe w zatężaniu i oznaczaniu pierwiastków śladowych techniką rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej"

promotor rozprawy: dr hab. Rafał Sitko, prof. UŚ
promotor pomocniczy: dr Beata Zawisza

Jakość wyników pomiarów analitycznych zależy m.in. od procedur i operacji związanych z przygotowaniem próbki oraz od zastosowanej metody pomiarowej. W przypadku analizy śladowej, za szczególnie ważne i interesujące uważa się dążenie do dalszego obniżania granic wykrywalności analitów i to zarówno pierwiastków jak i związków organicznych. W obszarze metod instrumentalnych można zaobserwować bardzo znaczący postęp w modyfikowaniu przez producentów aparatury jak i rozwijaniu oprogramowania, które nie tylko ułatwia sterowanie pomiarem ale pozwala znacząco podwyższyć jakość wyników m.in. przez korektę efektów matrycowych i obniżenie granic wykrywalności. W laboratoriach badawczych analogiczne efekty są osiągane poprzez nowe procedury preparatywne umożliwiające zatężanie analitów bądź ich oddzielanie od matryc i interferentów. Taki kierunek badawczy jest reprezentowany w rozprawie doktorskiej mgr Roberta Skorka.

Badania podjęte w pracy doktorskiej obejmowały :

- opracowanie metod ekstrakcji do fazy stałej z zastosowaniem nanorurek węglowych
- badanie procesu sorpcji i czynników wpływających na ten proces
- pomiary stężeń pierwiastków przy pomocy rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej z dyspersją energii (ED XRF) i dyspersją długości fali (WDXRF)
- walidacja metody i jej zastosowanie w analizie wód i ścieków.

Uważam że cele zostały jasno sformułowane i dotyczą problemów ważnych i interesujących zarówno z poznawczego jak i utylitarnego punktu widzenia.
Rozprawa napisana w tradycyjnym schemacie, zawiera obok celu pracy, następujące główne rozdziały : część literaturowa, część eksperymentalna, wnioski, streszczenie, bibliografia i załączniki.

Rozdział zatytułowany „Część literaturowa" (3) składa się z następujących części:
- analiza śladowa i metody zatężania pierwiastków (3.1)
- przegląd podstawowych i nowoodkrytych odmian węgla (3.2)
- nanorurki węglowe (3.3)
- rentgenowska spektrometria fluorescencyjna (3.4).

Zawartość podrozdziału 3.1 jest stosunkowo uboga i wycinkowa w stosunku do jego tytułu. Niezbyt właściwe wydaje się mi zamieszczenie w rozprawie doktorskiej opisu podstawowych odmian węgla, które to informacje są powszechnie znane i dostępne. Autor zamieścił obszerne tabelki z danymi na temat zastosowania nanorurek ale odczuwam brak nieco bardziej wnikliwej dyskusji na ten temat. Niezależnie od powyższych uwag część literaturową oceniam generalnie pozytywnie. Cytowana literatura jest reprezentatywna.

Na część eksperymentalną składa się :
- przygotowanie i charakterystyka nanorurek węglowych (4.2)
- opracowanie procedury zatężania z użyciem nanorurek z uwzględnieniem czynników mających wpływ na sorpcję jonów metali (4.3 i 4.5)
- określenie stężeń pierwiastków metodą rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej
- walidacja metody (4.6).

W celu przygotowania nanorurek do procesu sorpcji metali poddano je modyfikacje poprzez utlenianie w roztworze stężonego kwasu azotowego (V). Badania przeprowadzone metodą skaningowej mikroskopii elektronowej wykazały, że po modyfikacji za pomocą HNO_3 struktura nanorurek została zachowana, a degradacja ich powierzchni jest niewielka. Utlenianie powodowało także wyługowanie Al i Fe z powierzchni. Szkoda, że Doktorant ograniczył się tylko do tych dwóch metali nie uzasadniając zresztą tego wyboru. Nanorurki przed i po utlenieniu

badano również za pomocą spektroskopii IR pokazując efekt modyfikacji powierzchni przez utlenianie. Identyfikacji grup funkcyjnych wytworzonych na powierzchni dokonano stosując potencjometryczne miareczkowanie za pomocą NaOH, Na_2CO_3 oraz $NaHCO_3$.

Zatężanie metali odbywało się z wykorzystaniem do tego celu zawiesiny zmodyfikowanych i niezmodyfikowanych nanorurek w wodzie dejonizowanej. Stabilizację zawiesiny dokonywano przy pomocy łaźni ultradźwiękowej. Rozdział ten zawiera interesujące i dobrze wykonane ilustracje ale i braki szeregu danych ważnych dla oceny tej procedury; m.in. wyjaśnienia dlaczego przyjęto stosunek m(sorbent) : V (roztworu) = 1 mg : 100 mL. Te informacje znajdują się dopiero w dalszych częściach rozprawy.

Uważam kolejność prezentowania poszczególnych badań w rozprawie za dyskusyjną.

Rozdział pt. „Pomiar techniką rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej" jest kolejnym rozdziałem napisanym skrótowo. Z jednej strony zawiera on nie zawsze wyczerpujące informacje na temat pomiaru. Przykładowo brak informacji czy dekonwolucja poprawiała wyniki pomiarowe i dla których pierwiastków, bo rys 4.4.2 pokazuje dobrze rozdzielone sygnały. Szkoda, że nie zademonstrowano efektów dekonwolucji. Z drugiej strony w tym rozdziale (część eksperymentalna !) zamieszczono układ okresowy pierwiastków z podstawowymi danymi zamieszczanymi dość często w literaturze.

Kolejna część pracy (podrozdział 4.5) poświęcona jest czynnikom wpływającym na sorpcję metali.

Autor na pierwszym miejscu postawił badanie wpływu pH i przedstawił wyniki symulacji pokazujące zależność form jonów w jakich one występują w funkcji pH. Zasadniczą część badań stanowią pomiary sorpcji jonów pierwiastków na powierzchniach nanorurek utlenionych i nieutlenionych, pokazujące, że proces utlenienia nanorurek umożliwia prawie ilościowy odzysk dla wszystkich pierwiastków z wyjątkiem selenu i ściśle wiąże się z formą występowania pierwiastka w roztworze. Tylko w przypadku Fe i Cr takie same ilościowe wyniki otrzymano dla utlenionych i nieutlenionych nanorurek.

Kolejnym badanym czynnikiem był wpływ środków powierzchniowo czynnych (sterinolu i dodecylosulfonianu) w funkcji pH, który w przypadku badanych jonów metali był niewielki.

Istotny wpływ na sorpcję miał odczynnik kompleksujący którym był pirolidynoditiokarbaminian amonu (APDC) tworzący kompleksy chelatowe adsorbowane na powierzchni nanorurek. Zarówno dla nanorurek modyfikowanych jak i niemodyfikowanych uzyskano wyraźnie znaczące zwiększenie odzysku.

Pozostałe parametry, uwzględniane w badaniach to masa nanorurek, objętość próbki oraz czas.

Rozdział 4.5 kończy podsumowanie (4.5.8), które de facto składa się z dwóch schematów procedury oznaczania pierwiastków Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd i Pb metodą WDXRF oraz Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Se i Pb metodą EDXRF bez jakiegokolwiek komentarza. To podsumowanie jest słabym punktem rozprawy.

Wyniki badań dotyczących czynników wpływających na sorpcję metali przez nanorurki uważam za wartościowe i interesujące, choć ich prezentacja mogła by być bardziej staranna. Szereg wyników jest prezentowanych de facto dwukrotnie raz na wykresie i drugi raz w postaci barwnego diagramu.

Bardzo wysoko oceniam część pracy pt. „Walidacja metody analitycznej" (4.6). Doktorant uwzględnił w procesie walidacji następujące parametry :

- zakres liniowości i czułość metody
- granice wykrywalności i oznaczalności
- współczynniki wzbogacenia
- odzysk
- oddziaływania matrycowe
- precyzję
- dokładność i poprawność.

Wymienione parametry zostały wyznaczone dla obu metod fluorescencji rentgenowskiej tj. WDXRF i EDXRF. Liniowość metody okazała się być bardzo dobrą (R>0,990) w stosunkowo szerokim zakresie stężeń. Do drobnych uwag zaliczyłbym zbyt dużą ilość cyfr znaczących przy prezentacji niektórych danych.

Na szczególne wyróżnienie zasługują wysokie wartości współczynników wzbogacenia dla wszystkich oznaczanych pierwiastków i co się z tym wiąże niskie

granice wykrywalności i oznaczalności. Wyniki badania odzysku uważam za bardzo dobre.

Autor wyznaczył precyzję pomiaru oraz procedury preparatywnej i zademonstrował, że precyzja opracowanej metody analitycznej jest dobra. Szkoda, że Doktorant nie przedyskutował precyzji w odniesieniu do poszczególnych pierwiastków, ale to drobna uwaga.

Porównanie wyników uzyskanych metodą WDXRF z rezultatami otrzymanymi przy pomocy metody ICP-OES pokazało dobrą zgodność obu tych metod.

Oznaczano też formy specjacyjne Se(IV) i Se(VI) w próbkach wody i sprawdzono poprawność oznaczenia selenu całkowitego stosując certyfikowany materiał odniesienia.

Ta część rozprawy jest napisana przejrzyście z podaniem odpowiednich równań z których wyznaczano poszczególne wielkości. Konstrukcja układu rozdziału jest logiczna a wyniki badań dobrze zaprezentowane, m.in. od strony graficznej.

Wnioski rozprawy dobrze punktują liczące się osiągnięcia Doktoranta.

Z drobnych uwag dotyczących rozprawy :

- Mam zastrzeżenia do zamieszczania w rozprawie doktorskiej załączników nie wiążących się z tematem rozprawy doktorskiej takich Curriculum Vitae, z danymi typu osobiste zainteresowania.
- We wnioskach nie warto zamieszczać stwierdzenia, że w skład nanorurek węglowych wchodzą głównie atomy węgla
- Niektóre sformułowania takie jak „technika rentgenowska" zamiast np. technika lub metoda XRF, „zrzut rysunku" uważam za kontrowersyjne lub niezbyt poprawne ale generalnie terminologia nie budzi moich zastrzeżeń.

Mgr Robert Skorek ma liczący się dorobek naukowy, który obejmuje 11 publikacji i 24 prezentacje na konferencjach krajowych międzynarodowych. W tym znajduje się aż 7 artykułów opublikowanych w czasopismach z listy filadelfijskiej, m.in. w takich renomowanych czasopismach jak Talanta czy Journal of Analytical Atomic Spectrometry. Cztery publikacje (o liczbie autorów od 4 do 8) z tej grupy są związane z tematyką pracy doktorskiej.

Moja ocena rozprawy doktorskiej jest w pełni pozytywna, mimo pewnych usterek tej pracy, o których wspomniałem. Chciałbym podkreślić że rozprawa zawiera szereg interesujących i wartościowych wyników wnoszących wkład w rozwój analizy śladowej.

Rozprawa doktorska pana Roberta Skorka spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Wiesław Żyrnicki