



prof. UAM dr hab. Przemysław Niedzielski

Poznań, 25 sierpnia 2015 r.

Recenzja

pracy doktorskiej mgr. inż. Krzysztofa Grudzy

Charakterystyka analityczna i spektroskopowa wyładowania jarzeniowych generowanych pod ciśnieniem atmosferycznym jako nowych źródeł wzbudzenia w optycznej spektrometrii emisyjnej

zrealizowanej na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej
pod kierunkiem dr. hab. inż. Pawła Pohla, prof. PWR i dr. inż. Piotra Jamroza

Oceniana praca stanowi podsumowanie badań nad zastosowaniem zminiaturyzowanego źródła wzbudzenia: wyładowania jarzeniowego pod ciśnieniem atmosferycznym generowanego w kontakcie z przepływającą cieczą anod (APGD) w optycznej spektrometrii emisyjnej (OES). Deklarowanym przez Autora celem badań była poprawa charakterystyki techniki analitycznej APGD-OES, którą to poprawę Autor zamierzał osiągnąć przez modyfikacje konstrukcji układu wzbudzenia, składu ciekłej anody czy sposobu wprowadzania oznaczanych pierwiastków do układu analitycznego.

Ocena strony formalnej pracy

Należy podkreślić, iż tytuł pracy trafnie oddaje jej treść, a konstrukcja pracy nie budzi zastrzeżeń. Praca liczy 151 stron, przy klasycznym podziale na cztery literatury i cztery do wiadomości składa się ona z 7 rozdziałów i uzupełnienia zawierającego zestawienie stosowanych skrótów oraz zestawienie dorobku naukowego Autora. Praca została napisana ładnym językiem, przy jego precyzji zachowana została jasność sformułowań, co zasługuje na

ul. Umultowska 89b, Collegium Chemicum, 61-614 Poznań
NIP 777 00 06 350, REGON 000001293
tel. +48 61 829 15 74; fax. +48 61 829 15 55
pnied@amu.edu.pl

docenienie. Zaskakuje, co dobrze wiadczy o Autorze pracy i staranno ci przygotowywania tekstu, niewielka ilo b ł dów: gramatycznych czy tzw. literówek, które nie wpływaj na jako tekstu. **Stron formaln pracy oceniam zatem jako prawidłow , odpowiadaj c wymogom stawianym rozprawom naukowym.**

Ocena merytoryczna pracy

Jak wspomniano powy ej w pracy przedstawiono badania nad popraw charakterystyki techniki analitycznej APGD-OES, czyli wykorzystuj cej zminiaturyzowane ródła wzbudzenia: wyładowania jarzeniowe pod ci nieniem atmosferycznym generowane w kontakcie z przepływaj c ciekł anod (APGD) w optycznej spektrometrii emisyjnej (OES).

Rozprawa rozpoczyna si wst pem literaturowym (rozdział 1) stanowi cym zestawienie dotychczasowej wiedzy o wyładowaniu APGD i jego zastosowaniu jako ródła wzbudzenia w spektrometrii. Autor omawia stan wiedzy dotycz cej charakterystyki wyładowania APGD (charakterystyka układu wyładowczego, strefowo wyładowa , transport oznaczanych pierwiastków do plazmy), wpływu warunków pracy układu APGD na emitowane widmo promieniowania (pH ciekłej anody, dodatki do cieczy stanowi cej anod , jej przepływ, nat enie pr du i geometria układu wyładowczego, skład i ci nienie gazu wyładowczego) oraz charakterystyk spektrometrycznej techniki analitycznej APGD-OES (parametry metrologiczne, efekty zwi zane ze składem matrycy i mo liwo ci zastosowania w oznaczeniach zawarto ci ró nych pierwiastków). Jakkolwiek Autor nie wyczerpuje tematu wspominaj c jedynie o wielu zagadnieniach, to jednak ogólna ocena tej cz ci pracy jest jak najbardziej pozytywna. Wst p literaturowy jest rzetelnym przedstawieniem stanu wiedzy i pozwala na umiejscowienie bada Autora (opisanych w dalszych rozdziałach pracy) w kontek cie bada innych naukowców. **Lektura wst pu literaturowego pozwala na stwierdzenie, e zgodnie z wymogami ustawowymi Autor wykazuje ogóln wiedz teoretyczn w dziedzinie, w której prowadzi badania.**

Badania własne Autora zestawione zostały w cz ci do wiadczalnej pracy w rozdziałach 2-7. Autor omówił szczegółowo prace nad wpływem dodatku surfaktanta na charakterystyk techniki APGD-OES (rozdział 2); bezpo redni analiz miodów z wykorzystaniem techniki APGD-OES (rozdział 3); generowaniem wyładowania APGD w strumieniu gazu szlachetnego (rozdział 4) i wreszcie wprowadzaniem oznaczanych pierwiastków do układu wyładowczego w postaci zimnych par rt ci (rozdział 5 omawiaj cy metodyk CVG-APGD-

OES i rozdział 6 przedstawiają cy wykorzystanie techniki analitycznej w analizie mchów) czy w postaci lotnych wodorków wybranych pierwiastków (rozdział 7).

Elementy nowo ci naukowej

Nale y wskaza najwa niejsze osi gni cia Autora, stanowi ce istotn nowo naukow . Jest to bez w tpienia wprowadzenie po raz pierwszy w technice wyładowa APGD dodatków surfaktantów do cieczy stanowi cej przepływaj c ciekł anod , co zaowocowało istotnym poprawieniem mo liwo ci analitycznych (zwi kszenie czuło ci linii analitycznych, obni enie granicy wykrywalno ci) techniki APGD-OES. Jako kolejne istotne osi gni cie Autora mo e zosta wskazane wprowadzenie gazu szlachetnego jako rodowiska wyładowa APGD. Generowanie wyładowa APGD w strudze gazu szlachetnego (argon lub hel) doprowadziło do zmiany widma emisyjnego i uzyskania (przy zastosowaniu helu) znacz co ni szych granic wykrywalno ci ni dla „klasycznej APGD”. Nowo naukow stanowi równie zastosowanie znanych z innych technik spektrometrycznych, technik wprowadzania oznaczanego pierwiastka do układu wzbudzenia: techniki zimnych par rt ci i techniki tworzenia lotnych wodorków. Zastosowanie techniki zimnych par rt ci pozwoliło na obni enie granicy wykrywalno ci tego pierwiastka o cztery rz dy wielko ci w porównaniu do „klasycznej APGD” nie tylko dzi ki wi kszej wydajno ci transportu rt ci do układu wzbudzenia, ale przede wszystkim korzystniejszym warunkom wzbudzenia w obszarze przyanodowym. Podobne obni enie granic wykrywalno ci arsenu, antymonu i selenu uzyskano przy wykorzystaniu techniki tworzenia lotnych wodorków tych pierwiastków jako techniki wprowadzania ich do układu wzbudzenia. Tak jak w przypadku rt ci uzyskane granice wykrywalno ci były efektem zarówno wi kszej efektywno ci transportu oznaczanych pierwiastków jak i wi kszej efektywno ci wzbudzenia. Nale y podkre li , e celowo zastosowania powy szych modyfikacji układu analitycznego została potwierdzona przez analiz próbek rzeczywistych. Ponadto aplikacyjnych charakter maj dwa rozdziały rozprawy doktorskiej: rozdział 3 po wi cony omówieniu bada nad bezpo redni analiz miodów i rozdział 6 wskazuj cy zastosowanie techniki APGD-OES w analizie mchów. **Podsumowuj c mo na zatem stwierdzi , e zgodnie z wymogami ustawowymi oceniana praca stanowi oryginalne rozwi zanie problemu naukowego.**

Nale y podkre li , e rozprawa napisana jest w sposób poprawny, a opisywane prace eksperymentalne prowadzono zgodnie ze standardami bada w chemii analitycznej. Jednak e

Doktorant nie ustrzegł się niejasności, mo na wskaza braki i bł dy, które zestawiono poni ej.

Uwagi ogólne

W cz ci literaturowej pracy (s.7) Autor wspomniał o indukcyjnie wzbudzonej plazmie (ICP) jako rodowisku wzbudzenia wolnych atomów, zapomniał jednak o plazmie wzbudzonej mikrofalowo (MIP), technice aktualnie (przede wszystkim dzi ki komercjalizacji) zyskuj cej na popularno ci. W pracy zabrakło (a byłoby to jej cennym uzupełnieniem) zestawienia mo liwo ci analitycznych tych technik i techniki APGD.

Autor sugeruje (np. rozdz. 2 s. 45) mo liwo wykorzystania APGD jako rozpylacza w technice opartej o wykorzystanie indukcyjnie wzbudzonej plazmy. W tek ten nie znajduje jednak realizacji w przeprowadzonych badaniach. Podobnie sugestia Autora o mo liwo ci zastosowania dłu szego czasu integracji sygnału analitycznego poza jednym przypadkiem nie została sprawdzona. Wbrew własnym sugestiom Autor nie wykorzystał zatem szansy na znacz ce poprawienie mo liwo ci analitycznych APGD.

Najpowa niejszy zarzut, jaki mo na postawi Autorowi rozprawy to brak pełnej (zgodnie z zapisami normy 17025) walidacji opisywanych procedur analitycznych. Autor okre lił jedynie granic wykrywalno ci, precyzj i spójno pomijaj c na przykład tak istotny parametr jak niepewno pomiarowa (identyfikacja ródeł i bud et niepewno ci).

Uwagi szczegółowe

Rozdział 2

(s.40) Próbkki zostały najpierw zakwaszone a pó niej je przes czono – jest to post powanie niezgodne z zasadami przygotowania próbek do analizy. Dodatek kwasu do próbek powinien nast pi po ich przes czeniu, pozwala to unikn ekstrakcji metali z zawiesiny.

(s.40) Po zmieleniu osadu trudno mówi o jego frakcji (granulometrycznej).

(s.51) Definiowanie R^2 jako współczynnika dopasowania krzywej wzorcowej jest nieprecyzyjne.

(s.52) Stwierdzenie o mo liwo ci poprawienia precyzji pomiarów przez wydłu enie czasu integracji powinno zosta sprawdzone w odpowiednim eksperymencie.

(s.53) Brak komentarza dla wyników analiz próbek rodowiskowych – zastanawiaj ca jest wysoka zawarto elaza w wodzie pierwszego zbiornika.

Rozdział 3

(s.56) Brakuje uzasadnienia, dlaczego jako materiał badawczy zostały wybrane miody.

(s.66) Wnioski dotyczą ce zawartości cynku wydają się być spekulacjami.

Rozdział 4

(s.73 i 76) Niewłaściwy wydaje się dobór próbek rodowiskowych do analiz. W pracach nad optymalizacją procedury brano pod uwagę 16 pierwiastków, w próbkach rodowiskowych oznaczono zawartość jedynie 4 (Na, K, Ca, Mg).

(s.71 i 76) Ze względu na charakter próbek (woda z sieci wodociągowej) próbki były bardzo podobne pod względem składu chemicznego, co utrudnia ocenę możliwości zastosowania opracowanej procedury w analizach zróżnicowanych próbek rodowiskowych.

Rozdział 5

(s. 82) W jaki sposób została zapewniona reprezentatywność próbek?

(s.87) Należy unikać określenia „rzecz powszechnie wiadoma”, lepszym rozwiązaniem jest po prostu wskazanie odniesienia do literatury przedmiotu badania.

(s.88) Brak wyników dla stężenia borowodorku w zakresie 0,005-0,05%.

(s.91) Wyjaśnienie akronimów użytych w tabeli 17 bezpośrednio pod tabelą zwiększyłoby jej czytelność.

(s.91) Ponownie: dlaczego mimo wskazania w tekście celowości nie sprawdzono charakterystyki procedury analitycznej dla dłuższych czasów integracji?

Rozdział 6

(s.95) Czy zastosowanie układu 6 opisanego w rozdziale 7 polepszyłoby właściwości analityczne w opisywanej procedurze?

(s.97) Czy wytrącanie próbek w podwyższonej temperaturze nie powodowało utraty rtęci?

(s.108) Określenie „kriging zwyczajny” powinno zostać zdefiniowane.

(s.109) Ponownie: w tym miejscu budzi uwagę określenie: „jest rzecz powszechnie wiadoma” bez szerszego odniesienia się do literatury.

Rozdział 7

(s.113) Brak wskazania jakie konkretnie związki stosowane były w roztworach wzorcowych, a od form, w jakich występowały metaloidy zależy np. kinetyka reakcji tworzenia wodorków.

(s.125) Określenie „na szczęście” nie jest najlepszym rozwiązaniem.

(s.129) Stwierdzenie Autora nie jest prawdziwe. Zgodnie z Załącznikiem nr 9 do Rozporządzenia Ministra Zdrowia z 29 marca 2007 (z późniejszymi zmianami) granice

wykrywalno ci wymagane dla procedur stosowanych w ocenie jako ci wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi wynoszą odpowiednio: 1; 1,25 i 1 $\mu\text{g/l}$ odpowiednio dla arsenu, antymonu i selenu. Opisywana przez Autora procedura analityczna spełnia wymagania prawne jedynie dla oznaczenia zawartości antymonu.

Zagadnienia do wyjaśnienia (pytania do Doktoranta):

Przedstawione powyżej uwagi w adekwatny sposób nie obniżają wysokiej oceny rozprawy, jednak są podstawą do sformułowania zagadnień wymagających wyjaśnienia (w jak najbardziej skondensowanej formie) przez Autora pracy:

1. Jednym z elementów walidacji procedury analitycznej jest określenie wartości niepewności. Prosiłbym o zidentyfikowanie, jakie były źródła niepewności pomiarowej i oszacowanie, jaki był ich wpływ na wartość niepewności końcowej rozszerzonej. Czy zmiana układu analitycznego lub warunków analitycznych miała wpływ na wartość niepewności?
2. W technikach optycznej spektrometrii emisyjnej, w których jako źródła wzbudzenia stosuje się indukcyjnie czy mikrofalowo wzbudzone plazmy, dokładność obserwacji linii analitycznych może sięgać 0,001 nm. W Pańskich pracach wartość ta wynosiła 0,1 nm. Z czego wynika różnica i czy mogło mieć to wpływ na np. interferencje spektralne?
3. Nie jest do końca jasne, czy stosował Pan korekcję tła. Je li tak, to na czym była ona oparta? Je li nie, to czy zastosowanie korekcji tła pozwoliłoby na poprawienie parametrów charakteryzujących omawiane procedury analityczne?

Ocena dorobku naukowego

Należy podkreślić, że wiążące zawarte w rozprawie doktorskiej zagadnienia stały się przedmiotem artykułów naukowych opublikowanych w prestiżowych czasopiśmie o wysokim współczynniku wpływu: Talanta (IF=3,545); Journal of Analytical Atomic Spectrometry (IF=3,466); Trends in Analytical Chemistry (IF=6,472). Według bazy Scopus Doktorant jest autorem 15 indeksowanych w bazie publikacji, które były cytowane 57 razy, indeks H wynosi 4; według bazy Web of Science 18 publikacji Doktoranta cytowane było 58 razy a indeks H wynosi 5.

Dorobek publikacyjny i dane naukometryczne Pana mgr. in . Krzysztofa Grdy wskazują jednoznacznie, i zgodnie z wymogami ustawowymi posiadał on umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej.

Podsumowanie

Podsumowuję i stwierdzam, iż przedstawiona przez Pana mgr. inż. Krzysztofa Grędy rozprawa doktorska zatytułowana „Charakterystyka analityczna i spektroskopowa wyładowa jarzeniowych generowanych pod ciśnieniem atmosferycznym jako nowych źródeł wzbudzenia w optycznej spektrometrii emisyjnej” spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim określone w Ustawie o Stopniach i Tytule Naukowym z dnia 14.03. 2003 r. (Dz. U. nr 65, poz. 595 z 2003 r. z późniejszymi zmianami). Zgodnie z zapisem przywoływanego aktu prawnego oceniana praca stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, wykazuje ogólną wiedzę teoretyczną Autora oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. W związku z tym wnoszę o dopuszczenie mgr. inż. Krzysztofa Grędy do dalszych etapów przewodu doktorskiego. **Po wnikliwej ocenie rozprawy i dokonaniu naukowego wniosku, proszę o wyrażenie opinii recenzowanej pracy.**

