



Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej

Wydział Chemii,

Plac Marii Curie-Skłodowskiej 3

20-031 Lublin



Tel. +48 81 537 5704

Fax: +48 81 533-33-48 e-mail: rdobrow@poczta.umcs.lublin.pl

Prof. dr hab. Ryszard Dobrowolski
Zakład Chemii Analitycznej i Analizy Instrumentalnej

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Barbary Markiewicz „Zastosowanie spektrometrii mas rozcieńczenia izotopowego w analizie specjacyjnej chromu w wodzie techniką sprzężoną HPLC/ICP-MS”

Uwagi wstępne

Wraz z rozpoznaniem, że różne formy chemiczne danego pierwiastka wykazują zróżnicowaną toksyczność znaczenie słowa specjacja w chemii nabrało szczególnego znaczenia. Najkrócej mówiąc specjacja to występowanie danego pierwiastka w różnej postaci, np. w postaci jonów lub związków chemicznych danego pierwiastka, na różnych stopniach utlenienia czy też w połączeniu z różnymi ligandami. Natomiast analiza specjacyjna to identyfikacja i oznaczenie ilościowe poszczególnych indywiduów chemicznych. W odniesieniu do chromu analiza specjacyjna jest ogromnym wyzwaniem z uwagi na jego niskie stężenie w wodach a także bardzo niskie dopuszczalne stężenie w wodzie przeznaczonej do picia. Z uwagi na mutagenne oraz rakotwórcze działanie jonów Cr(VI), opracowanie wiarygodnych procedur oznaczania form chemicznych chromu jest bardzo aktualnym zagadnieniem badawczym we współczesnej chemii analitycznej.

W tą tematykę badawczą wpisuje się recenzowana praca doktorska mgr Barbary Markiewicz wykonana w Pracowni Analizy Spektroskopowej Pierwiastków, Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Promotorem pracy jest prof. dr hab. Danuta Barańkiewicz. Mgr Barbara Markiewicz prowadziła badania objęte tematem pracy doktorskiej pod opieką doświadczonego Promotora, uznanego autorytetu w zakresie analityki pierwiastków śladowych i analizy specjacyjnej z wykorzystaniem zaawansowanych technik sprzężonych. Doktorantka miała więc dostęp do bardzo dobrze zorganizowanego i wyposażonego warsztatu naukowego.

Uzyskane wyniki badań mgr Barbara Markiewicz dotychczas opublikowała we współautorstwie w formie dwóch artykułów naukowych w prestiżowych czasopismach analitycznych o obiegu międzynarodowym, pięciu artykułów w czasopismach o obiegu krajowym oraz przedstawiła wyniki swoich badań w postaci 13 ustnych prezentacji konferencyjnych i 11 prezentacji plakatowych.

Dobór tematu, zakres i cel pracy

Obecnie prowadzi się intensywne badania dotyczące oznaczania form chemicznych chromu występującego w środowisku wodnym. Stan równowagi form chemicznych chromu w akwenach wodnych to nie tylko efekt działania na indywidualne chemiczne chromu różnych składników jonowych i makrocząsteczkowych w głębi wodnej, ale także zjawisk na granicy faz ciec-ciało stałe przy udziale gazów rozpuszczonych w wodzie. W wyniku tych procesów w środowisku wodnym obserwuje się występowanie chromu głównie na dwóch stopniach utlenienia tj. Cr(III) i Cr(VI). Te dwie najbardziej rozpowszechnione w środowisku wodnym formy chemiczne chromu mogą ulegać transformacjom przechodząc jedna w drugą pod wpływem różnych procesów fizykochemicznych. Uchwycenie rzeczywistego stanu form chromu jest bardzo ważne z punktu widzenia jakości wody a także przemian długoterminowych w niej zachodzących.

Badania, jakie podjęła Doktorantka, dotyczyły opracowania wiarygodnej procedury analitycznej oznaczania form chemicznych chromu w fazie wodnej z wykorzystaniem techniki wysokosprawnej chromatografii cieczowej sprzężonej ze spektrometrią mas rozcieńczenia izotopowego z plazmą sprzężoną indukcyjnie (HPLC-ICP-IDMS).

Podjęcie tej tematyki przez Doktorantkę uważam za uzasadnione i ważne z praktycznego punktu widzenia. Tego typu badania są intensywnie prowadzone na świecie, a praca doktorska stanowi istotne ich uzupełnienie.

Uważam, że zakres zaplanowanych i przeprowadzonych badań pozwolił na realizację postanowionego celu, a tezy pracy zostały właściwie sformułowane.

Konstrukcja pracy

Praca liczy 137 stron i zasadniczo podzielona jest na dwie główne części: część literaturową i część eksperymentalną. Część literaturową pracy poprzedza wykaz stosowanych skrótów oraz stronicowy WSTĘP, który wprowadza czytelnika w zakres prowadzonych badań i ich główny nurt uwzględniający aspekt metrologiczny otrzymanych wyników i ich wiarygodność. Cel podejmowanych badań został przedstawiony po przeprowadzonym studium literaturowym.

Po CZĘŚCI DOŚWIADCZALNEJ Autorka zamieściła w kolejności rozdziały: PODSUMOWANIE I WNIOSKI, STRESZCZENIE w języku angielskim oraz LITERATURA. Praca zawiera 30 tabel i 45 rysunków. Pani mgr Barbara Markiewicz w dysertacji zacytowała 134 pozycje literaturowe związane z tematem pracy. Cytowana w pracy literatura składa się z nowych prac, ponad 70% z nich to prace, które ukazały się po roku 2005, a jedynie 3,8% to prace z lat dziewięćdziesiątych. Autorka powołuje się także na akta prawne i aktualne dokumenty międzynarodowe. Wskazuje to, że temat pracy dotyczy bardzo aktualnych zagadnień.

CZĘŚĆ LITERATUROWA została podzielona na cztery rozdziały. W pierwszym rozdziale Autorka opisała właściwości chromu i jego związków w kontekście ich występowania w środowisku. Niewątpliwie ważnym elementem tego rozdziału jest zebranie wiedzy nt. naturalnych i antropogenicznych źródeł chromu i jego form chemicznych w środowisku wodnym, przemian jego form zachodzących pod wpływem różnych czynników, występowania i obiegu tych form w środowisku wodnym. Załączone zestawienie tabelaryczne wskazuje na zakres stężeń różnych form chromu, występujących w wodach różnego typu. Wyniki te były uzyskane z zastosowaniem techniki HPLC-ICP-MS. Rozdział zamykają rozważania nt. roli chromu w organizmie człowieka z uwzględnieniem jego przemian chemicznych zachodzących w organizmie żywym. W rozdziale tym zabrakło mi opisu stabilności form chromu i ich zmienności w kontekście typu wód, pory roku czy też w funkcji czasu. Taki opis obrazowałby istotność częstotliwości prowadzenia takich badań a także precyzowałby warunki pobierania i transportu próbek do badań w laboratorium analitycznym. Chcę dodać, że etap pobierania próbek jest nieodzownym elementem każdej procedury analitycznej.

W kolejnym rozdziale Autorka zebrała aktualną wiedzę nt. oznaczania form chromu z wykorzystaniem techniki HPLC-ICP-MS. W sposób zwięzły opisała trudności metodyczne dotyczące ich sprzęgania oraz przedstawiła przegląd literaturowy w formie tabeli dotyczący stosowanych rozwiązań podczas rozdzielania chromatograficznego, ogólnych warunków przechowywania próbek przeznaczonych do analizy specjacyjnej oraz wyznaczonych parametrów walidacyjnych. Szkoda, że Doktorantka nie opatrzyła własnym komentarzem zaprezentowanego zestawienia danych literaturowych z lat 2000-2014. Niewątpliwie mocnym akcentem w tym rozdziale jest szczegółowe opisanie interferencji występujących podczas oznaczania poszczególnych izotopów chromu i sposobu ich eliminacji.

W rozdziale trzecim Autorka rozprawy przedstawiła aspekty metrologiczne w analizie specjacyjnej chromu z uwzględnieniem metody rozcieńczenia izotopowego. Opis ten został podsumowany zestawieniem tabelarycznym z uwzględnieniem różnych wersji IDMS oraz opatrzony trafnym komentarzem końcowym.

Część doświadczalna pracy doktorskiej mgr Barbary Markiewicz, zawarta na str. 53-122, podzielona jest na 5 rozdziałów. Jest ona ponad dwukrotnie bardziej obszerna od części literaturowej. Układ części doświadczalnej pracy jest typowy dla dysertacji w dziedzinie chemii. Autorka wyodrębniła, jako samodzielne rozdziały, opisy procedur analitycznych oznaczania form chromu w wodzie z zastosowaniem techniki ICP-IDMS oraz HPLC-ICP-MS oraz oznaczania Cr(VI) w wodzie techniką HPLC-ICP-IDMS. Taki system prezentacji metodologii prowadzonych pomiarów zapewnił klarowność opisu oraz uwypuklił różnice w warsztacie pomiarowym. Doktorantka zamieściła obszerną dokumentację w postaci chromatogramów i starannych rysunków pozwalających czytelnikowi ocenić uzyskane wyniki od strony ich jakości. Na pochwałę zasługuje wnikliwość i staranność przeprowadzonych badań a także systematyka w zakresie optymalizacji układów pomiarowych oraz badań w zakresie potencjalnych interferentów. Rozumiem, że powodem zastosowania bardzo złożonej procedury obejmującej stapianie tlenku chromu, w celu uzyskania wzorca wzbogaconego izotopowo było także otrzymanie odpowiedniej jego formy chemicznej tj. Cr(VI) czy tak? W tej części pracy w moim odczuciu zabrakło komentarza dotyczącego porównania wartości uzyskanych granic wykrywalności stosując różne podejścia do jej wyznaczenia (str. 72-73). Chcę podkreślić, że Autorka w pełni przeprowadziła zaplanowane badania i starannie je opisała w części doświadczalnej pracy, wyciągając poprawne wnioski na poszczególnych etapach badań. Mgr Barbara Markiewicz wiele uwagi poświęciła przeprowadzeniu pełnej walidacji zaproponowanej procedury analitycznej oznaczania całkowitej zawartości chromu oraz oznaczania form chromu występujących w wodzie. Wyznaczenie budżetu niepewności zgodnie z zasadami metrologii pozwoliło na krytyczną ocenę stosowanej procedury analitycznej i wskazanie tych źródeł niepewności, które mają największy wpływ na niepewność prowadzonych pomiarów. Niewątpliwą zaletą prowadzonych pomiarów było zastosowanie metody definitywnej ICP-MS i wykazanie możliwości zapewnienia spójności pomiarowej w analizie specyjacyjnej chromu.

Rozprawę kończy rozdział PODSUMOWANIE I WNIOSKI. W rozdziale tym Autorka przeprowadza zwięzłą ocenę uzyskanych wyników badań w kontekście założonych celów rozprawy i możliwości analitycznych zastosowanej techniki sprężonej. Doktorantka poprawnie wnioskuje, że zastosowanie metody rozcieńczenia izotopowego wpłynęło na poprawę precyzji i poprawności uzyskanych wyników analitycznych w porównaniu z metodą odniesienia, którą była metoda dodatku wzorca do próby badanej.

Uwagi krytyczne i dyskusyjne

Generalnie praca doktorska napisana jest dobrym i komunikatywnym językiem, chociaż Autorka nie ustrzegła się kilku sformułowań niepoprawnych i lapsusów językowych wynikających z tłumaczenia czy też żargonu laboratoryjnego. Przykładowo, na str. 49 jest „... zoptymalizowanie komory DRC...” zamiast „... zoptymalizowanie warunków pracy komory DRC”, czy też zatytułowanie części „literaturowej” jako „teoretyczną”; z mojego doświadczenia akademickiego wynika, że taki lapsus bardzo często zdarza się studentom i doktorantom przy pisaniu prac dla podkreślenia, że nie są to „moje” wyniki. Określenie „kompetentne wyniki” (str. 49) jest prawdopodobnie efektem niezbyt trafnego tłumaczenia tekstu angielskiego, podobnie jak na str. 53 wyrażenie: ...z regulowaną „rampą”... zamiast „wzrostem”, czy też „stacjonarne kompleksy” (str. 17).

Jest oczywiste, że większość powyższych uwag nie ma istotnego wpływu na ocenę wartości merytorycznej wyników pracy zrealizowanych przez Doktorantkę.

Wniosek

Stwierdzam, że praca doktorska posiada wiele elementów nowości naukowej a cel, jaki sobie postawiła Doktorantka został w pełni zrealizowany. Do najważniejszych osiągnięć mgr Barbary Markiewicz w ramach recenzowanej dysertacji zaliczam opracowanie nowatorskich procedur analitycznych oznaczania form chemicznych chromu w wodach techniką ICP-MS z zastosowaniem metody rozcieńczenia izotopowego wykorzystując wyznaczenie stosunków izotopowych stabilnych izotopów chromu.

Część uzyskanych wyników badań mgr Barbara Markiewicz opublikowała w renomowanych czasopismach z listy filadelfijskiej o najwyższych współczynnikach oddziaływania dla grupy czasopism o charakterze analitycznym, co potwierdza wysoką wartość naukową uzyskanych wyników. Można oczekiwać, że dalsze opracowania dotyczące pełnej walidacji zaproponowanych procedur analitycznych zaowocują następnymi pracami w czasopismach o dużej renomie międzynarodowej.

Przedstawiona w pracy metodyka badań nie budzi zastrzeżeń, a sposób prezentacji wyników jest jasny i czytelny, zaś ich interpretacja wskazuje na to, że mgr Barbara Markiewicz w oparciu o posiadaną wiedzę potrafi analizować kompetentnie i logicznie uzyskane wyniki. Występujące w pracy drobne uchybienia edytorskie nie umniejszają jej wartości.

Podsumowując, uważam, że przedstawiona mi do recenzji praca doktorska mgr Barbary Markiewicz całkowicie spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim określone w Ustawie z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65 poz. 595 z 14 marca 2003 r). W związku z powyższym

zwracam się do Rady Naukowej Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu z wnioskiem o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie mgr Barbary Markiewicz do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Lublin, 2015-09-09

A handwritten signature in black ink, appearing to read "P. Dobrowolski". The signature is written in a cursive style with a large initial "P" and a long, sweeping underline.