

Wrocław, 22.01.2016

Dr hab. inż. Paweł Pohl, prof. PWr
Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny
Zakład Chemii Analitycznej i Metalurgii Chemicznej
Wybrzeże Stanisława Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław
Tel./fax: 71-320-2494
E-mail: pawel.pohl@pwr.edu.pl

Recenzja

pracy doktorskiej mgr Weroniki Wachowiak

pt.: „Badania specjacji żelaza jako znacznika procesów geochemicznych w osadach
rzecznych”

zrealizowanej na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza

pod kierunkiem

dr hab. Przemysława Niedzielskiego

prof. dr hab. Stanisława Lorenca

dr Pawła M. Owsianego (w roli promotora pomocniczego)

Uwagi ogólne

Recenzowana rozprawa doktorska pani mgr Weroniki Wachowiak jest pracą interdyscyplinarną, która rozwija i stosuje nowoczesne narzędzia współczesnej chemii analitycznej i analizy śladowej na potrzeby badań geochemicznych. Autorka rozprawy podjęła się w niej trudnego zadania, tj. analizy specjacyjnej Fe w złożonej matrycy jakimi są próbki osadów dennych pobrane z rzeki Parsęty. Na potrzeby tego zadania Autorka rozprawy opracowała oryginalną procedurę ekstrakcji różnych form chemicznych Fe z pobranych próbek osadów, w tym prostych jonów i form kompleksowych tego pierwiastka, oraz metodę jednoczesnego oznaczania w otrzymanych ekstraktach stężenia całkowitego Fe i prostych jonów Fe(II) i Fe(III) przy użyciu atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu połączonej ze spektrofotometrią w zakresie widzialnym, pracujących w układzie

wstrzykowo-przepływowym. Miarodajne oznaczenie zawartości prostych jonów Fe(II) i Fe(III) we frakcji ekstrahowalnej roztworem HCl osadów dennych z różnych miejsc koryta rzeki posłużyło Autorce do sprawdzenia bardzo ciekawej i śmiałej hipotezy badawczej, mówiącej o związku pomiędzy pochodzeniem tych osadów i zachodzących w nich procesach, a specjacją Fe, tj. występowaniem obu prostych jonów Fe i ich wzajemnym stosunku. Taki jest cel rozprawy doktorskiej, a analiza chemometryczna uzyskanych wyników potwierdziła słuszność hipotezy przyjętej przez Autorkę. Dla uzupełnienia obrazu tła geochemicznego Autorka rozprawy przeprowadziła również analizy uzupełniające badanego materiału geologicznego, w tym oznaczenia zawartości całkowitej szeregu pierwiastków głównych, domieszkowych i śladowych metodą fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej oraz w przygotowanych ekstraktach osadów metodą optycznej spektrometrii atomowej ze wzbudzeniem w plazmie sprzężonej indukcyjnie (ICP-OES) i plazmie indukowanej mikrofalami (MIP-OES). Przeprowadzone badania spektrochemiczne i geochemiczne należą do unikatowych, w szczególności w świetle wykonanej analizy specjacyjnej Fe w próbkach osadów dennych, jak również postawionej hipotezy badawczej i uzyskanych wyników. Praca zatem spełnia kryterium nowości naukowej i z pewnością wnosi wkład w rozwój reprezentowanej przez nią dziedziny nauki w kraju i na świecie. Badania z zakresu chemii analitycznej i spektrochemii przeprowadzone zostały z należytą starannością metrologiczną, dobrą praktyką laboratoryjną i przy użyciu urozmaiconej aparatury badawczej.

Uwagi szczegółowe

Rozprawa doktorska pani mgr Wachowicz ma typowy układ dla tego rodzaju prac. Wyróżnić w niej można: wstęp i cel pracy (2 strony), część literaturową (18 stron), część doświadczalną (77 strony), omówienie wyników (43 strony), podsumowanie (1 strona), spis literatury.

Cel i zakres pracy zostały jasno sformułowane. W części literaturowej Autorka przedstawiła stan wiedzy na temat analizy chemicznej osadów różnego pochodzenia na zawartość całkowitą Fe. Przytacza różnorodne prace, w których oznaczano zawartość całkowitą Fe, cytuje także nieliczne prace poświęcone analizie specjacyjnej tego pierwiastka w osadach. W kolejnych rozdziałach Autorka przedstawiła strategie postępowania w przypadku specjacji chemicznej Fe w różnego rodzaju próbkach środowiskowych jak również ekstrakcyjne procedury przygotowania próbek osadów w analizie pierwiastkowej oraz stosowane metody pomiarowe. Ostatni rozdział w tej części poświęcony został geokosystemowi rzeki Parsęty. Tą część pracy oceniam bardzo dobrze, kolejność i treść

rozdziałów jest logiczna i uzasadnione z uwagi na podjęty temat rozprawy, jednocześnie potwierdza, że przyjęta hipoteza badawcza jest oryginalna i warta podjętych badań.

W części doświadczalnej Autorka przedstawiła stosowane procedury i metody analityczne jak również obszerny materiał dokumentujący pięćdziesiąt stanowisk pobierania próbek osadów rzecznych usytuowanych na rzece Parsęta w województwie zachodniopomorskim na jej czterdziestokilometrowym odcinku od źródła do miejscowości Doble. Ta część nie budzi na ogół zastrzeżeń. Na uwagę zasługuje różnorodność metod spektrochemicznych stosowanych w analizie pierwiastkowej i specjacyjnej, w tym atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu (FAAS), optycznej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie sprzężonej indukcyjnie (ICP-OES) i plazmie indukowanej mikrofalami (MIP-OES), fulorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej z dyspersją długości fal (EDXRF) oraz spektrofotometrii w zakresie widzialnym. Na uwagę zasługuje użycie bardzo oryginalnego rozwiązania, tj. sprzęgnięcia analizy wstrzykowo-przepływowej z detekcją metodami FAAS oraz spektrofotometrii w zakresie widzialnym przy użyciu detektora z matrycą diodową (DAD) do jednoczesnego oznaczania całkowitego stężenia Fe w ekstraktach osadów, sumy stężenia jonów Fe(II) i Fe(III) oraz stężenia jonów Fe(III) po wcześniejszym ich skompleksowaniu 1,10-fenantroliną. Autorka opracowała także własną metodykę sposobu przygotowania próbek do analizy śladowej i specjacyjnej, co w tym ostatnim przypadku ma ogromne znaczenie na jakość uzyskiwanych informacji. Mam też kilka uwag i pytań do tej części pracy:

1. Opis ogólny na stronach 37-41 (dotyczy rozdziału 3.1.1) wydaje się być zbyteczny, podobnie w innych miejscach, gdzie Autorka przedstawia ogólną budowę i działanie aparatów.
2. Do uwiarygodnienia wyników analizy specjacyjnej Fe w ekstraktach osadów (według schematu na rysunku 4) użyto metody odniesienia, tj. spektrofotometrycznego oznaczania jonów Fe(II) w reakcji z kwasem 2,2'-dipirydylowym oraz jonów Fe(III) w reakcji z jonami tiocyjanianowymi (według schematu na rysunku 5). Nigdzie jednak nie znalazłem zestawienia wyników uzyskanych metodologią opisaną w rozdziale 3.1.2 i 3.1.3. Nie ma również zestawienia odnoszącego się do parametrów walidacyjnych tej drugiej metodologii.
3. Nie znalazłem modelu aparatu użytego do pomiarów metodą ICP-OES.
4. Szkoda, że parametry pracy poszczególnych urządzeń pomiarowych nie zostały umieszczone w tabelach.

W części poświęconej dyskusji wyników Autorka przedstawiła wyniki analiz wstępnych, dotyczących opracowania procedury ekstrakcji form Fe z osadów, wyznaczone

parametry charakteryzujące poszczególne metody analityczne oraz wyniki analiz zebranego materiału badawczego w raz z ich oceną chemometryczną. Do tej części pracy mam kilka pytań i uwag. Czy w przypadku opracowania procedury ekstrakcji pierwiastków z próbek osadów do kalibracji stosowano wzorce z dopasowaniem matrycy? Jak zdefiniowano „odzysk” podany na stronie 114? Szkoda, że Autorka nie zebrała w sposób tabelaryczny parametrów walidacyjnych użytych metod, tj. EDXRF, ICP-OES i MIP-OES. Informacje te pojawiają się w tekście na różnych stronach, w niektórych miejscach są niepełne i dość ogólnikowe, np. na stronie 127 można przeczytać, że „precyzja pomiarów instrumentalnych w użytych technikach analitycznych wynosiła 1-3% dla wszystkich oznaczanych pierwiastków. Dla oznaczeń poszczególnych pierwiastków uzyskano różne granice wykrywalności i oznaczalności ...”. Podobnie na stronie 128 została podana tylko jedna wartość, tj. 1 mg/kg dla XRF oraz 0,01 mg/kg dla FAAS. Dla metod ICP-OES i MIP-OES brak jest takich informacji. Podobna uwaga dotyczy dokładności uzyskiwanych wyników. W celu uwiarygodnienia poprawności stosowanych procedur przygotowawczych oraz metod pomiarowych zastosowano i przeprowadzono analizę czterech matrycowych certyfikowanych materiałów odniesienia gleb (CRM S-1, CRM 2709) i osadów (CRM 405 i CRM 667). Wyniki analiz tych próbek powinny zostać zestawione w tabelach. Na stronie 129 można tylko przeczytać „uzyskując odzysk dla oznaczanych pierwiastków na poziomie 80-120% dla całkowitej zawartości i zawartości wymywanej kwasem dla CRM 2709. Dla pierwiastków, dla których w badanych materiałach odniesienia zawartość certyfikowana nie została określona, przeprowadzono badania odzysku przy dodatku wzorca, uzyskując wartości odzysku w podobnych granicach jak dla analiz certyfikowanych materiałów odniesienia.”. Nie znalazłem również informacji o dokładności wyników analizy specjacyjnej, chociaż użyto tzw. metody odniesienia.

Analiza statystyczna i eksploracyjna wyników, tj. stężeń całkowitych pierwiastków w próbkach osadów zebranych z różnych stanowisk oraz we frakcji wymywalnej roztworem HCl, w szczególności Fe i jego form specjacyjnych, dała możliwość Autorce rozprawy stwierdzić, że i) zawartość pierwiastków w osadach ma związek z ich charakterem i wskazuje na jego pochodzenie geologiczne czy ewentualne zanieczyszczenie o charakterze antropogenicznym, w szczególności dotyczy to zawartości form niejonowych Fe we frakcji wymywalnej roztworem HCl, a ii) zawartość jonów Fe(II) i Fe(III) we frakcji wymywalnej roztworem HCl osadów wskazuje na procesy w nich zachodzące, tj. erozję i depozycję.

Na uwagę zasługuje również stwierdzenie zmiany obrazu specjacyjnego Fe oraz zawartości całkowitej tego pierwiastka we wspomnianej frakcji wraz ze zmianą kierunku

biegu rzeki. Autorka potwierdziła, że procesy erozyjne, zachodzące w środkowym i prawym nurcie rzeki, sprzyjają temu, że w deponowanych osadach na tych stanowiskach stężenie jonów Fe(III) jest dominujące. W nurcie lewym rzeki, gdzie przeważają procesy depozycji osadów i panuje mniej utleniające środowisko, dominującą formą specjacyjną Fe są jony Fe(II). Autorka słusznie zauważyła, że uzyskane przez nią wyniki pośrednio potwierdzają oddziaływanie siły Coriolisa na procesy geologiczne zachodzące w przepływie rzeki oraz geochemizm osadów rzecznych. Wyniki tej rozprawy są zatem bardzo ciekawe, jednocześnie dowodzą prawidłowość postawionej hipotezy badawczej.

Podsumowanie

Uważam, że rozprawa pani mgr Weroniki Wachowiak pt.: „Badania specjacji żelaza jako znacznika procesów geochemicznych w osadach rzecznych” spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim określone w Ustawie o Stopniach i Tytule Naukowym z dnia 14 marca 2003 roku (Dz. U. nr 65, poz. 595, ze zmianami w Dz. U. z 2005 roku, nr 164, poz. 1365) oraz Rozporządzenie Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 22 września 2011 r. w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania czynności w przewodach doktorskich, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora (Dz. U. nr 204, poz. 1200 z 2011 roku). Stanowi ona oryginalne rozwiązanie zagadnienia naukowego oraz wykazuje niezbędną ogólną wiedzę teoretyczną Autorki oraz jej umiejętności w prowadzeniu pracy naukowej. Stwierdzam, że pani mgr Weronika Wachowiak w pełni zasługuje na dopuszczenie do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Doceniając dokonania pani mgr Wachowiak, uzyskane wyniki i fakt, że zostały one w części opublikowane, chciałbym wystąpić z wnioskiem o wyróżnienie recenzowanej rozprawy.

POLITECHNIKA WROCLAWSKA
WYDZIAŁ CHEMICZNY
Zakład Chemii Analitycznej i Metalurgii Chemicznej
KIEROWNIK
POHIL
dr hab. inż. Paweł Pohil, prof. nadzw.