

Poznań, 30.08.2012 r.

Dr hab. Arkadiusz Szymański

Wydział Chemii UAM

ul. Grunwaldzka 6

60-780 Poznań

RECENZJA

pracy doktorskiej Pani mgr Magdaleny P a l a c z pt: "Właściwości i zastosowanie modyfikowanej krzemionki osadzonej na włóknie kwarcowym w technice SPME"

W analizie chemicznej tylko niektóre metody pomiarowe umożliwiają badanie próbek w stanie pierwotnym. Zdecydowana większość z nich wymaga odpowiedniego przygotowania próbki do analizy. Jest to bardzo ważny i podstawowy problem procesu analitycznego. Operacje związane z tym etapem analizy mogą w sposób istotny wpływać na końcowy wynik oznaczenia. Badane próbki często obejmują szeroki zakres materiałów o znacznie zróżnicowanym składzie zarówno pod względem jakościowym jak i zakresów stężeń analitów. Z tego powodu przygotowanie próbki do analizy jest zazwyczaj zadaniem złożonym, a czynności wchodzące w skład tego procesu mogą powodować zarówno straty analitów, jak też być źródłem wprowadzanych zanieczyszczeń. Wszelkie błędy popełnione na etapie poboru i przygotowania próbek nie można skorygować w dalszych etapach procesu analitycznego. Wybór metody wydzielania, rozdzielania i zatężania analitów stanowi podstawowe zadanie realizowane na tym etapie i najczęściej zależy od badanej matrycy i stosowanej metody analitycznej. Wydzielanie, rozdzielanie i zatężanie analitów można realizować różnymi sposobami. Jedną z nich jest metoda mikroekstrakcji do fazy stałej, SPME.

Praca została wykonana w Zakładzie Chemii Analitycznej Wydziału Chemii UAM pod kierunkiem prof. dr hab. Wiesława Wasiaka i przedstawiona w postaci maszynopisu liczącego 102 strony. Rozprawa składa się, tradycyjnie jak w naukach eksperymentalnych, z dwóch podstawowych części i zatytułowanych: „Część literaturowa”, stanowiącej około jednej trzeciej pracy i „Część doświadczalna” obejmującej opis metodyki badań, preparatyki włókien do mikroekstrakcji, identyfikacji i charakterystyki składników organicznych tuszu termoutwardzalnego, omówienie wyników oraz podsumowanie. Część eksperymentalna zawiera szereg tabelarycznych zestawień, a także czytelnych wykresów, rysunków i zdjęć, dobrze ilustrujących prezentowane treści. Na końcu pracy zamieszczone zostały: spis rysunków, spis tabel oraz wykaz dorobku naukowego Doktorantki. Wykaz skrótów i symboli Autorka zamieściła na osobnym, zafoliowanym arkuszu co znacznie ułatwia czytelnikowi korzystanie z zestawienia przy czytaniu rozprawy. Praca została przygotowana w języku polskim i zgodnie z wymaganiami została zaopatrzona w streszczenie w języku angielskim.

Przeglądu literatury Autorka dokonała w oparciu o materiał źródłowy zawierający 89 pozycji literaturowych z lat 1987 – 2009. Czy w kolejnych latach nie ukazały się żadne doniesienia? We wstępie można przeczytać, że SPME jest „...błyskawicznie rozwijającą się techniką”, lub na stronie 19 „Zyskuje coraz większą popularność...”. Stopień zainteresowania z pewnością przekłada się na liczbę publikacji dotyczących metody i jej zastosowania.

W części literaturowej rozprawy Autorka przedstawiła główne problemy odnoszące się do tematu rozprawy, a więc zagadnienia związane z przygotowaniem próbek do analizy. Szczególną uwagę zwróciła na metody wydzielania i zateżania analitów przewidzianych do analizy chromatograficznej z próbek:

- gazowych, uwzględniając metody absorpcyjne w cieczach i na sorbentach,
 - ciekłych, obejmujących różne warianty technik ekstrakcyjnych,
- oraz
- stałych, w których omówiła najczęściej wykorzystywane techniki ekstrakcyjne wspomagane promieniowaniem mikrofalowym lub ultradźwiękami.

Dużo miejsca w tych rozważaniach poświęciła bezrozpuszczalnikowym metodom wydzielania i zateżania analitów, a szczególnie mikroekstrakcji do fazy stałej. W rozdziale II.3.1 i 2 omówiła i scharakteryzowała tę technikę, opisała parametry wpływające na proces

mikroekstrakcji m.in. pokrycie włókna, grubość warstwy fazy stacjonarnej, rodzaj ekstrakcji, wpływ mieszania i objętości próbki, długość włókna czy parametry desorpcji. Kolejny rozdział zawiera dane dotyczące zastosowania techniki mikroekstrakcji do fazy stałej. Część literaturowa, oparta na przeglądzie specjalistycznych publikacji, jest w mojej ocenie bardzo kompetentnym i zwięzłym opracowaniem zagadnień związanych z problematyką rozprawy. Chociaż w przypadku analitycznego zastosowania metody SPME zdecydowanie zbyt zwięzłym. Temu zagadnieniu Autorka nie poświęciła nawet jednej strony swojej pracy, a jest on ściśle związany z tematem, który rozpoczyna się od słów „Właściwości i zastosowanie... Pierwsze zdanie, które brzmi „Ze względu na swoje liczne zalety, technika SPME znalazła szerokie zastosowanie w analityce chemicznej” moim zdaniem nie zostało w pełni udokumentowane.

Tematyka i następstwo rozdziałów w sposób uporządkowany i logiczny prowadzi od zagadnień podstawowych, dotyczących metod przygotowania próbki analitycznej, poprzez wybrane metody wydzielenia zateżenia analitów, aż do spraw szczegółowych związanych z metodą mikroekstrakcji do fazy stałej. Przedstawiony materiał źródłowy jest ważny, gdyż umożliwia porównanie dokonań własnych Doktorantki z danymi literaturowymi.

Przeгляд literatury upoważnia Autorkę do wniosku, że mimo licznych badań związanych z rozwojem metody mikroekstrakcji do fazy stałej oraz jej analitycznego zastosowania jest jeszcze wiele do zrobienia i do badań w tym zakresie włącza się Autorka ocenianej pracy.

Celem podjętych badań, jak to ujmuje Pani mgr Magdalena Palacz, była „...preparatyka włókien SPME pokrytych krzemionką modyfikowaną grupami ketoiminowymi” i „...praktyczne zastosowanie sporządzonego włókna”. Realizacja tak postawionych zadań wymagała:

- opracowania techniki przygotowania i aktywacji powierzchni włókna kwarcowego,
- opracowanie procedury przygotowania i modyfikacji powierzchni krzemionki,
- scharakteryzowania właściwości fizykochemicznych modyfikowanej krzemionki,
- opracowania techniki statycznego pokrywania włókna kwarcowego warstwą siloksanową celem uzyskanie monowarstwowego pokrycia immobilizowaną krzemionką,
- opracowania techniki montażu i kondycjonowania tak przygotowanego włókna,

- sprawdzenia za pomocą mikroskopu elektronowego uzyskania pokrycia monowarstwowego.

Natomiast głównym zamierzeniem Autorki w realizacji praktycznego zastosowania otrzymanego włókna było:

- sprawdzenie poprawności działania otrzymanego włókna,
- identyfikacja związków organicznych w lotnej frakcji tuszu światłoutwardzalnego,
- oznaczenie wybranego składnika tuszu światłoutwardzalnego.

Za główne osiągnięcia Pani mgr Magdaleny Palacz zaprezentowane w rozprawie doktorskiej uważam:

- opracowanie wielostopniowej metody otrzymywania modyfikowanego włókna kwarcowego za pomocą immobilizowanej krzemionki grupami ketoiminowymi,
- optymalizację warunków pracy uzyskanych włókien,
- wykazanie możliwości wykorzystania otrzymanych włókien do SPME do wstępnego wydzielenia i zatężenia analitów z badanej matrycy.

Wyniki badań zaprezentowane w pracy doktorskiej przez Panią mgr Magdalenę Palacz są bardzo dobrze udokumentowane 86 wykresami, zdjęciami, chromatogramami i widmami masowymi oraz 15 tabelami. Dodać należy, że wyniki zostały opublikowane w 4 artykułach naukowych, a także były prezentowane na 14 konferencjach naukowych.

Nie budzi większych zastrzeżeń charakterystyka fizykochemiczna wykorzystanego silikażelu zarówno wyjściowego jak i modyfikowanego oraz otrzymanych włókien. Zastosowane zostały między innymi takie metody jak: analiza elementarna, magnetyczny rezonans jądrowy dla ciała stałego (^{29}Si CP NMR), technika sorptometyczna do pomiarów właściwości adsorpcyjnych a także powierzchni właściwej, spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) oraz mikroskop elektronowy. Wszechstronność i różnorodność przeprowadzonych badań dobrze świadczy o opanowaniu warsztatu badawczego przez Doktorantkę. W pracy jednak nie wymienia z jakiej aparatury korzystała uzyskując odpowiednie widma czy pozostałe wyniki. Nie przekonuje mnie również stwierdzenie o obecności sygnału przy -90 ppm (widmo na rys. 6), który ma potwierdzić obecność silanolu typu bliźniaczego – str. 38.

Z obowiązku recenzenta pragnę zwrócić uwagę na pewne niedostatki pracy i tak:
Praca od strony technicznej jest poprawna, przejrzysta i z dość staranną korektą. W zasadzie nie zauważyłem wielu istotnych błędów czy problematycznych sformułowań i może, dlatego kilka zwróciło moją uwagę.

str. 31 „została zakupiony...” oraz niepoprawna nazwa firmy **Riedel-de Haen**,

str. 36 tabela 6 w jaki sposób interpretować wartość $-3 \mu\text{m}$ dla rozmiaru porów? Czy na tej samej stronie przejście **zabiegającej** zamiast **zapobiegającej** formowaniu,

str. 37 dotycząca pomiaru powierzchni właściwej „...badanie obejmowało pełną izotermę... przy użyciu azotu jako **adsorbentu**...” Jaką rolę pełni azot?

str. 48 włókno **SPMR**

str. 49 „Zamontowane w **tej** sposób...”

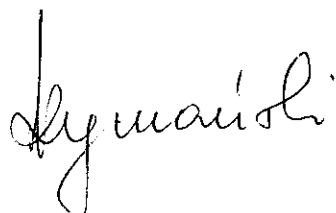
rys. 8 i 16 Praca jest napisana w języku polskim i według mnie opisy na rysunkach powinny być w tym samym języku,

Brakowało mi w trakcie czytania pracy:

- informacji dotyczących analizy z wykorzystaniem SPME roztworów wzorców wybranych związków lub zależności od ilości odmierzonego wzorca (jeśli takie badania były zrobione),
- uzasadnienia, dlaczego Autorka zainteresowała się analizą nadruku płyty DVD? Pojawienie się pod koniec pracy rozdziału IV.4 „Charakterystyka i toksyczność zidentyfikowanych związków organicznych” pozwala się czytelnikowi domyślić. Dopiero ostatnie zdanie Podsumowania, a tym samym Pracy sprawę nieco wyjaśnia „...w skład frakcji z tuszy światłoutwardzalnych wchodzi związki mogące wywoływać nieprzyjemne doznania tj. charakterystyczny drażniący zapach wywołujący ból głowy, rozdrażnienie, niepokój, podenerwowanie”. Oczywiście jest to wniosek po przeprowadzeniu analizy jakościowej matrycy, jednak było to również przyczyną podjęcia się tych badań i informacja mogła pojawić się jako jeden z celów rozprawy lub wprowadzenie do rozdziału IV.3.
- kilku zdań wymieniających kolejne etapy planowanej analizy SPME/GC składników lotnych tuszu.

W podsumowaniu moich uwag wyrażam opinię, że rozprawa doktorska Pani mgr Magdaleny Palacz wnosi nowe trendy do techniki SPME, a w szczególności opracowanie metody otrzymywania modyfikowanego immobilizowaną krzemionką włókna kwarcowego i wykazania jego przydatności w analizie chemicznej.

Uważam, że rozprawa doktorska Pani mgr Magdaleny Palacz napisana jest na dobrym poziomie naukowym, stanowi samodzielny dorobek naukowy Doktorantki i odpowiada wymogom ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym. Wnoszę więc do Rady Wydziału Chemii UAM o dopuszczenie Kandydatki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

A handwritten signature in black ink, appearing to read "J. Wajda". The signature is written in a cursive style with a vertical line extending upwards from the first letter.