

INSTYTUT EKSPERTYZ SĄDOWYCH

im. Prof. dra Jana Sehna

PL 31-033 Kraków, ul. Westerplatte 9
tel. (+48 12) 422 87 55, fax (+48 12) 422 38 50
e-mail: ies@ies.krakow.pl

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr Magdaleny Palacz

pt. "Właściwości i zastosowanie modyfikowanej krzemionki osadzonej na włóknie kwarcowym w technice SPME"

Coraz to nowsze metody i techniki analizy chemicznej stwarzają niespotykane dotąd możliwości jakościowego i ilościowego oznaczania substancji zawartych w różnych skomplikowanych mieszaninach. Dotyczy to również oznaczania związków organicznych o zróżnicowanej budowie i lotności występujących w próbkach biologicznych, środowiskowych, przemysłowych i farmaceutycznych oraz w żywności. Uprzywilejowane miejsce wśród instrumentalnych metod analitycznych zajmują techniki chromatograficzne z uwagi na wyjątkowo wysoką czułość, niską granicę wykrywalności oraz różnorodność zastosowań. Warunkiem uzyskania przy ich użyciu zadawalających wyników jest jednak zastosowanie skutecznych metod przygotowania próbek do badań.

Jedną z często stosowanych technik przygotowania próbek do analizy chromatograficznej jest mikroekstrakcja do fazy stałej (SPME). Jej zalety takie jak krótki czas trwania procesu, dokładność, odtwarzalność, a przy doborze odpowiedniego włókna także selektywność sprawiają, że jest ona powszechnie stosowana w procesie izolacji i wzbogacania analitów z próbek stałych, ciekłych i gazowych, umożliwiając prawie całkowite wyeliminowanie z procesu ekstrakcji rozpuszczalnika, niejednokrotnie drogiego i toksycznego.

Technika SPME wymaga stosunkowo częstej kalibracji oraz szczególnej dbałości o czystość włókna sorpcyjnego. W celu uzyskania powtarzalnych wyników techniką SPME konieczne jest dokładne kontrolowanie i odtwarzanie parametrów procesu sorpcji i desorpcji analitu z włókna. W technice tej używane są zwykle włókna krzemionkowe pokryte cienkim polimerowym filmem fazy stacjonarnej lub fazy polimerowej z naniesionym sorbentem stałym. Ich preparatyka jest dość skomplikowana, a trwałość i selektywność zróżnicowana. Dlatego też trwają badania w poszukiwaniu coraz to lepszych włókien SPME. Włókna

o pożądanym selektywnych właściwościach, dostosowanych do rodzaju analitu - jak zauważyła Doktorantka - mogą być przygotowane w laboratorium chemicznym i tego właśnie zagadnienia dotyczy recenzowana praca.

Zakres tematyczny przekazanej do recenzji rozprawy doktorskiej dotyczy dwóch zasadniczych wątków:

1. preparatyki włókien SPME pokrytych krzemionką modyfikowaną grupami ketoiminowymi,
2. wykorzystania tych włókien w analizie ilościowej lotnych związków organicznych pochodzących z nadruków na płytach DVD.

Zagadnienia, których rozwiązania podjęła się Doktorantka wymagają dobrego opanowania warsztatu badawczego i wiedzy ogólnej umożliwiającej interpretację uzyskanych wyników.

Rozprawę doktorską mgr Magdaleny Palacz stanowi zwarte opracowanie podzielone na siedem rozdziałów i kilkadziesiąt podrozdziałów. Układ poszczególnych części nie odbiega od standardowo przyjętych kanonów. Całość liczy 102 strony bogato dokumentowane fotografiami, wykresami i tabelami oraz zawiera niezwykle użyteczny słownik skrótów. Skoncentrowanie badań prowadzonych przez Doktorantkę wokół techniki SPME sprawiło, że cytowana literatura (89 pozycji) jest stosunkowo „młoda”, w większości odnosi się do prac opublikowanych w ostatnich dziesięciu-dwudziestu latach.

Tekst, tabele i wykresy są skonstruowane logicznie i bardzo przejrzysto. Praca jest podzielona na część literaturową i doświadczalną. Część literaturowa rozprawy mgr Magdaleny Palacz świadczy o jej dogłębnej wiedzy z zakresu realizowanych badań. Zawiera syntetycznie przedstawione informacje na temat metod przygotowania próbek do analizy chromatograficznej, ze szczególnym uwzględnieniem bezrozpuszczalnikowych metod izolacji i wzbogacania analitów oraz prowadzenia procesu optymalizacji mikroekstrakcji do fazy stacjonarnej. Część teoretyczna rozprawy stanowi bardzo dobre wprowadzenie do części eksperymentalnej. Rozdział kończy sformułowanie celu i zakresu rozprawy doktorskiej.

Opisane w części doświadczalnej badania zostały zaplanowane logicznie i bardzo dobrze. Doktorantka, w pierwszym etapie swoich badań zajęła się preparatyką włókien SPME pokrytych krzemionką modyfikowaną grupami ketoiminowymi. Opracowała metodykę chemicznego oczyszczania powierzchni włókna szklanego. Przetestowała 3 procedury sprawdzając każdorazowo skuteczność oczyszczania włókna przez wykonanie analizy elementarnej na obecność ewentualnych pozostałości związków organicznych. Efektywna okazała się dwuetapowa procedura oczyszczania włókna z wykorzystaniem acetonu.

Przygotowane włókno poddawane było następnie procesowi aktywacji w celu przywrócenia obecności grup hydroksylowych na jego powierzchni. W kolejnym etapie Autorka modyfikowała powierzchnię włókna krzemionkowego grupami ketoiminowymi. Opracowała technikę statycznego nanoszenia cienkiego filmu siloksanu na włókno szklane celem immobilizacji modyfikowanego sorbentu. Przeprowadzone badania należały do kategorii żmudnych oraz praco- i czasochłonnych, gdyż Doktorantka dla uzyskania monowarstwy sorbentu na powierzchni włókna zmuszona była przetestować roztwory kilku faz o różnym stężeniu w kilku rozpuszczalnikach organicznych. Odpowiednią homogeniczność, klarowność, gęstość i stabilność mieszaniny uzyskała dla 3% roztworu fazy polidimetylosiloksanowej w chloroformie i przy jego zastosowaniu uzyskała najlepsze pokrycie włókna monowarstwą sorbentu. Efekt pokrycia włókna szklanego można obserwować metodą mikroskopii skaningowej. Na załączonych w pracy zdjęciach można wyraźnie zauważyć, że w zależności od stężenia wykorzystanej fazy jest możliwe uzyskanie mniej lub bardziej równomiernego pokrycia włókna sorbentem.

Druga część pracy zawiera próbę wykorzystania przygotowanego włókna szklanego pokrytego krzemionką modyfikowaną grupami ketoiminowymi do identyfikacji składników farby (tuszu) używanej do sporządzania nadruku na płytach DVD. Sposób postępowania zaproponowany przez autorkę to adsorpcja analitu z fazy gazowej na powierzchni sorbentu, a następnie desorpcja analitu pod wpływem wysokiej temperatury w komorze dozownika chromatografu gazowego. Do wstępnej identyfikacji siedmiu spośród ok. 50 związków obecnych we frakcji lotnej farby lub stanowiących produkty ich rozkładu wykorzystwała Autorka metodę CG/MS. W dalszym etapie korzystała z metody GC zwracając uwagę na czasy retencji rejestrowanych pików. Zbadała także wpływ warunków prowadzenia adsorpcji i desorpcji na przebieg procesu oznaczania związków organicznych w lotnej frakcji tuszu, w szczególności dobierając odpowiednią temperaturę oraz czas adsorpcji i desorpcji. W wyniku tych działań Doktorantka ustaliła, że włókno SPME z immobilizowaną krzemionką modyfikowaną grupami ketoiminowymi można zastosować 100 krotnie bez znaczącej utraty właściwości adsorpcyjnych sorbentu. Niska granica wykrywalności i oznaczalności metody oraz liniowość krzywej kalibracyjnej pozwoliły na ilościowe oznaczenie monoeteru metylowego hydrochinonu (MEQH), występującego w znikomej ilości w lotnej frakcji związków organicznych wchodzących w skład badanych farb (tuszów).

Piąty rozdział pracy zatytułowany „Dyskusja wyników” jest w zasadzie streszczeniem pracy a nie dyskusją otrzymanych wyników i zestawieniem ich z wynikami innych autorów, a jak wynika z piśmiennictwa cytowanego w części teoretycznej takie badania istnieją.

Podsumowując, należy stwierdzić pełną zasadność podjętych badań, dobre ich zaplanowanie, przeprowadzenie i uzyskanie wartościowych wyników. Praca ma nie tylko niewątpliwą wartość aplikacyjną i ważne elementy innowacyjności, ale także dużą wartość naukową. Założony przez Promotora i Doktorantkę cel został w pełni osiągnięty.

Praca jest napisana poprawnie pod względem językowym. Nie ustrzeżono się jednak przed licznymi błędami literowymi, które nie umniejszają wartości pracy. Staranne rysunki i wykresy pozwalają prześledzić tok rozumowania, choć często brak na nich dobrego oznaczenia omawianych w tekście szczegółów. Podany w tabelach sposób prowadzenia badań jest przejrzysty, a metodyka badań jasna.

Z dostrzeżonych błędów i nieścisłości wymieniłam poniżej kilka:

- niejasny jest dla mnie cel podania toksyczności wykrytych i zidentyfikowanych związków chemicznych w badanym materiale pobranym z płyt DVD. Z publikacji i z mojej praktyki nie wynika, aby zdarzały się zatrucia w wyniku korzystania z płyt DVD. Stężenie toksycznych związków jest bardzo niskie i w praktyce nie zagraża użytkownikom DVD.

- str. 40

Rys 7 - słabo widoczne są różnice pomiędzy prezentowanymi widmami w podczerwieni krzemionki i modyfikowanej krzemionki. Moim zdaniem różnica dotyczy występowania dodatkowego pasma absorpcji przy ok. 1650 cm^{-1} i zmiany obrysu pasm w zakresie $2900\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$, a także wzrostu intensywności pasma przy ok. 900 cm^{-1} . Doktorantka wskazuje na różnice praktycznie niewidoczne (np. pasmo przy 1090 cm^{-1}), a zatem nieweryfikowalne przez czytelnika. Celowe byłoby wskazanie, np. strzałkami, pasm na które Autorka się powołuje, a które różnicują widma krzemionki przed i po procesie modyfikacji. Przesunięcie położenia pasma o kilka jednostek cm^{-1} podobnie jak niewielka zmiana obrysu pasma jest w zasadzie nieistotna i może być wynikiem procesu przygotowania próbki do pomiarów spektrometrycznych.

Rys. 8 „pionowe i prostopadłe gałęzie histerezy...” – niezrozumiałe sformułowanie wymagające wskazania na rysunku i omówienia.

- str. 45 – „włókna poddane procesowi kondycjonowania gradientem temperaturowym...” – to żargon.

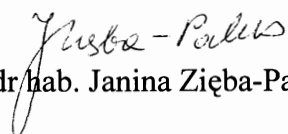
- str. 51 – „każdy chromatogram obrazował sygnały pochodzące od ok. 50 substancji chemicznych, co świadczy o skomplikowanym i złożonym składzie tuszu....” – czy chodzi o liczbę składników próbki farby (tuszu), czy jej frakcji lotnej, czy też skomplikowany skład powstały w wyniku proces rozpadu i rozdzielania związków chemicznych?

- str. 54 - „wybrano 6 związków..” – chyba 7. Wymienionych jest siedem związków i dla siedmiu przedstawiono wyniki oznaczeń.

Spodziewam się, że odpowiedź na postawione Doktorantce pytania uzyskam podczas obrony rozprawy doktorskiej. Jednocześnie pragnę zaznaczyć, że moje uwagi i wątpliwości nie umniejszają wartości merytorycznej przedłożonej rozprawy.

Reasumując stwierdzam, że w świetle obowiązujących przepisów (Ustawa z dnia 14 marca 2003 r. *O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki*) przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr Magdaleny Palacz spełnia wymagania stawiane w tym zakresie i dlatego z pełnym przekonaniem wnoszę do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów wszczętego przewodu doktorskiego.

Kraków, 14 sierpnia 2012 r.


Prof. dr hab. Janina Zięba-Palus