

**WYDZIAŁ
CHEMII**

Uniwersytet Łódzki

prof. dr hab. Rafał Głowacki
Katedra Chemii Środowiska
90-236 Łódź, ul. Pomorska 163
rafal.glowacki@chemia.uni.lodz.pl

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Ewy Biaduń pt. *Przygotowanie próbek wód zanieczyszczonych do analizy specjacyjnej As, Cr i Tl*, wykonanej pod kierunkiem dr hab. Beaty Krasnodębskiej-Ostręgi w Pracowni Chromatografii i Analityki Środowiska Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego

Wydawać by się mogło, że dostępność wyrafinowanej, bardzo nowoczesnej aparatury może stanowić panaceum na wszystkie problemy jakie napotykamy we współczesnej chemii analitycznej. Szeroko rozumiana analiza specjacyjna stanowi znakomity dowód tego, że tak nie jest. Innymi słowy, im bardziej szczegółowo badamy dany obiekt, tym więcej pytań i niejasności się pojawia.

Specjacja metali stanowi ogromne wyzwanie dla chemików, szczególnie w kontekście labilności tych pierwszych oraz ich niewielkich zawartości w badanym materiale. Różne formy i stopnie utlenienia w jakich metale występują w środowisku, determinują ich poziom toksyczności, tak jak np. w przypadku As(III) i As(V), kiedy to pierwsza forma prowadzi do dezaktywacji enzymów, a np. obecność arsenianów(V) indukuje śmierć komórek. Mowa o połączeniach nieorganicznych, gdyż związki organiczne As uważa się za nietoksyczne. Oznaczanie różnych form metali bardzo toksycznych, takich jak As, Cr, czy Tl jest szczególnie ważne z uwagi na ich zdecydowanie negatywny wpływ na organizmy żywe. W wielu przypadkach ich szkodliwe działanie wiąże się z możliwością dezaktywacji wolnych grup tiolowych, których rola w prawidłowym funkcjonowaniu organizmów żywych jest przecież kluczowa. Najogólniej rzecz ujmując, podwyższone stężenie tych pierwiastków w organizmie

Katedra Chemii Środowiska
Wydział Chemii Uniwersytetu Łódzkiego
ul. Pomorska 163, 90-236 Łódź, tel/fax (+48) (42) 635-58-32,
<http://www.chemia.uni.lodz.pl/kchs>,
tel. (+48) (42) 635-58-35, e-mail: rafal.glowacki@chemia.uni.lodz.pl

wiąże się z rozwojem wielu chorób, w tym patologii układu krążenia, chorób nowotworowych, czy zaburzeniami obwodowego układu nerwowego. Niezależnie od źródła pochodzenia stanowią one obecnie składniki wszystkich elementów środowiska, począwszy od skorupy ziemskiej, poprzez praktycznie wszystkie zbiorniki wodne, a na żywności kończąc. Trudno zatem przecenić działania zmierzające do polepszenia możliwości, i przede wszystkim wiarygodności analiz specjacyjnych, jeśli uwzględni się ogromną liczbę czynników decydujących o ostatecznym wyniku pomiaru, na wszystkich etapach procesu analitycznego, a w szczególności na etapie przygotowania próbki. Powszechnie wiadomo bowiem, że odpowiednie pobranie, przechowywanie i przygotowanie materiału do badań stanowi klucz do uzyskania wiarygodnych wyników. W tym nurcie należy rozpatrywać przygotowaną rozprawę doktorską Pani mgr Ewy Biaduń.

Opracowanie posiada klasyczny układ i obejmuje 166 stron maszynopisu, w którym dokonano podziału na dwie zasadnicze części, a mianowicie przegląd literaturowy oraz opis wykonanych eksperymentów. Naturalną konsekwencją takiego układu jest umieszczenie pod koniec pracy krótkiego podsumowania oraz bardzo obszernego, w tym konkretnym przypadku, spisu literatury (288 pozycji). Bezpośrednio przed opisem eksperymentu Autorka przedstawiła zarys celów zaplanowanych do realizacji. Problem jaki Doktorantka postanowiła rozwiązać w ramach pracy to optymalizacja przygotowania próbek wód zanieczyszczonych surfaktantami na okoliczność oznaczania form specjacyjnych As, Cr i Tl. Prace obejmowały dobór warunków oczyszczania próbki i zatężenia analitów oraz określenie możliwości degradacji substancji przeszkadzających, a konkretnie soli sodowej kwasu dodecylosiarkowego (SDS). Praca została wzbogacona szeregiem tabel (40) oraz rysunków (31). Co do układu pracy oraz spisu treści nie mam większych zastrzeżeń poza jednym przypadkiem. Umieszczenie podrozdziału 2.2.2 (*Ekstrakcja do fazy stałej*) w rozdziale 2.2, który traktuje o końcowym etapie oznaczania jest w mojej opinii mało trafnym posunięciem. W dalszej części pracy znajduje się bowiem rozdział 5., zatytułowany *Uproszczenie matrycy przed pomiarami*, gdzie opis problematyki przygotowania próbki, a taką jest właśnie ekstrakcja do fazy stałej (SPE), byłby zdecydowanie bardziej odpowiedni. W rozdziale 5. dużo miejsca Autorka poświęciła zagadnieniom fotokatalizy, co z kolei było posunięciem jak najbardziej odpowiednim, w kontekście celów jakie postanowiła zrealizować w ramach pracy. Przegląd literaturowy został przeprowadzony bardzo szczegółowo i zawiera wszystkie niezbędne informacje na temat obiektów badań, ich właściwości fizykochemicznych oraz roli w środowisku, ale i typowych problemów na etapie oznaczania. Autorka przytoczyła także wiele przykładów konkretnych oznaczeń, co w połączeniu ze

wspomnianymi wcześniej informacjami uzasadnia podjęcie tematu i odpowiednio wprowadza czytelnika w część doświadczalną.

Część eksperymentalną rozpoczyna szczegółowy wykaz stosowanej aparatury i wykorzystywanych odczynników oraz opis przygotowania roztworów. Ten fragment opracowania, często niedoceniany i traktowany przez autorów dość pobieżnie, został przedstawiony bardzo klarownie i zwięźle, co stanowi istotne dopełnienie całości. Bardzo ważny, z praktycznego punktu widzenia, element rozprawy stanowi szczegółowy opis procedur analitycznych. Uzmysławia on czytelnikowi jak szeroki zakres badań przeprowadziła Doktorantka w celu uzyskania jak najbardziej wiarygodnych wyników. W dalszej części znajdują się informacje na temat metodologii, z podziałem na techniki voltamperometrii i HPLC, zaś w kontekście przygotowania próbki, optymalizacji filtracji oraz SPE. Znaczną część zajmuje opis eksperymentów dotyczących fotostabilności form specjacyjnych As, Cr i Tl oraz wykorzystania różnych sorbentów dla potrzeb różnicowania analitów techniką SPE. Jak wiadomo związki tych pierwiastków różnią się stopniem toksyczności, trwałością, biodostępnością oraz wykazują różną mobilność w środowisku. Do badań jakościowych i ilościowych Doktorantka wykorzystwała techniki HPLC oraz ICP-MS. Podczas eksperymentów dotyczących fotolizy korzystała z lampy emitującej promieniowanie z zakresu 380-800 nm. W tym kontekście do rangi kluczowego urasta problem możliwego utleniania analitów na etapie ekstrakcji, ich trwałości, czy też możliwej adsorpcji surfaktantów na powierzchni elektrod w trakcie pomiarów voltamperometrycznych. Z uwagi na złożoność stosowanych procedur nasuwa się pytanie dotyczące rzeczywistego odzwierciedlenia składu próbki pierwotnej w momencie analizy końcowej. Innymi słowy, na ile wynik końcowy oddaje faktyczny skład próbki badanej? Chciałbym aby Doktorantka odniosła się do tego zagadnienia.

Praca została napisana starannie, a Autorka posługuje się zrozumiałym, łatwym w odbiorze językiem. Opinia ta dotyczy zarówno przejrzystości opisu eksperymentów, poprawnego przeglądu aktualnego stanu wiedzy, zasadności wyciąganych wniosków, ale również szaty graficznej.

Wywiązując się z obowiązku jaki został na mnie nałożony chciałbym wskazać na kilka uchybień/błędów, które pojawiają się w dysertacji, aczkolwiek mogą mieć niekiedy charakter dyskusyjny. Bardzo ogólna uwaga dotyczy dużej liczby opisanych eksperymentów, co może wprowadzić czytelnika w zakłopotanie w kontekście usystematyzowania uzyskanych wyników. Odbiór pracy ułatwiłby także spis stosowanych skrótów.

Katedra Chemii Środowiska
Wydział Chemii Uniwersytetu Łódzkiego
ul. Pomorska 163, 90-236 Łódź, tel/fax (+48) (42) 635-58-32,
<http://www.chemia.uni.lodz.pl/kchs>,
tel. (+48) (42) 635-58-35, e-mail: rafal.glowacki@chemia.uni.lodz.pl

Inne uwagi:

- W pracy można znaleźć pewną liczbę błędów edytorskich, literowych i interpunkcyjnych, co jest jednak elementem nieodłącznym tak obszernych opracowań, dlatego też nie przedstawiam szczegółów w recenzji. Jako przykład podam tylko tytuł podrozdziału 4.1, gdzie Autorka w nazwie związku dodała niepotrzebnie literę „h”.
- Autorka powszechnie używa określenia „dodecylosiarczan sodu” zamiast poprawnego terminu „sól sodowa kwasu dodecylosiarkowego”, co jest zresztą znaną przypadłością innych badaczy, w tym elektroforetyków czy chromatografistów.
- W opracowaniu można znaleźć zbędne powtórzenia, tak jak np. zdanie ze strony 17, które brzmi: *Ze względu na podobieństwo promienia jonowego talu (164 pm) i potasu (152 pm) tal może z łatwością wnikać do organizmu i zastępować potas w pompie sodowo-potasowej [2,36].* Tę samą informację, praktycznie w niezmienionej formie, można znaleźć na stronie 43, gdzie jednak cytowane są odmienne odnośniki (64 i 203).
- Mówimy raczej o wysokosprawnej chromatografii cieczowej jako technice, a nie o wysokosprawnym chromatografie, w odniesieniu do przyrządu.
- Zamiast sformułowania „zakres światła 380-800 nm” Autorka powinna użyć określenia „promieniowanie z zakresu 380-800 nm”. Dlaczego w badaniach nie uwzględniono bliskiej podczerwieni ?

Uchybienia te i drobne nieściśłości nie wpływają jednak w mojej opinii na ogólną wartość pracy, którą oceniam bardzo wysoko. Na uznanie zasługują poprawne zaprojektowanie i zakres przeprowadzonych badań oraz odpowiedni dobór narzędzi analitycznych. Realizacja ambitnego celu jaki postawiła sobie do realizacji Autorka wymagała zaangażowania różnorodnych technik badawczych, w tym m. in. woltamperometrii, HPLC, ICP-MS czy spektrofotometrii UV-Vis. Godnymi podkreślenia są także swoboda i konsekwencja w przeprowadzaniu przez mgr Biaduń zaplanowanych eksperymentów, a także poprawna interpretacja wyników, ich omówienie i trafne formułowanie wniosków. Świadczy to o dużej świadomości badawczej i wiedzy Doktorantki z zakresu analizy specjacyjnej, ale także umiejętności posługiwania się nowoczesnymi technikami analitycznymi.

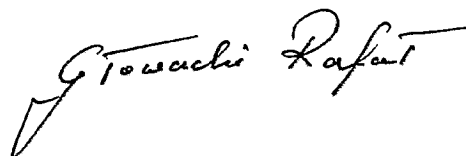
Za szczególnie wartościowe osiągnięcia Doktorantki w ramach zaprezentowanej dysertacji uważam kompleksowe, uwzględniające różne zagrożenia dla uzyskania poprawnych wyników, podejście do problematyki analizy specjacyjnych form As, Cr i Tl, a w szczególności:

- wykazanie, że związki As(III) oraz Cr(III) ulegają zatrzymaniu na materii zawieszanej, podczas gdy Tl w postaci kompleksu Tl(III)DTPA przechodzi do fazy rozpuszczonej,
- krytyczne podejście do interpretacji uzyskanych wyników dotyczących modyfikacji próbek i złoża SPE za pomocą ditiokarbaminianu, w kontekście rozdzielania i zateżnienia próbek zawierających Tl(III),
- wykazanie, że odpowiednio dobrane warunki modyfikacji próbki jak i przeprowadzenie heterogenicznej fotokatalizy z wykorzystaniem WO_3 i Fe_2O_3 stwarzają możliwość jej wykorzystania w analizie, przy zachowaniu form specjacyjnych,
- zaproponowanie kompleksowych metodologii do definiowania specjacji As i Tl w wodach powierzchniowych.

Uważam, że cel pracy został w osiągnięty, a opisane badania i wyciągnięte na ich podstawie wnioski znacząco poszerzają wiedzę na temat przygotowania próbek wód dla potrzeb analizy specjacyjnej As, Cr i Tl. O aktualności i ważności tematu realizowanego przez Doktorantkę świadczy również fakt, że został on doceniony przez ekspertów i recenzentów Narodowego Centrum Nauki (uzyskany grant Preludium). Wyniki swoich badań Doktorantka w części opublikowała i jest współautorką ośmiu publikacji, w tym pięciu notowanych w bazie JCR. Dwie kolejne znajdują się na etapie recenzji.

W podsumowaniu stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji praca zatytułowana „*Przygotowanie próbek wód zanieczyszczonych do analizy specjacyjnej As, Cr i Tl*” spełnia kryteria stawiane rozprawom doktorskim przez Ustawę o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 roku; Dz.U. Nr 65, poz. 595, z późn. zm. **Wnoszę tym samym o dopuszczenie mgr Ewy Biaduń do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

Biorąc pod uwagę fakt, że praca swoim zakresem oraz jakością wykracza poza typowe standardy przyjęte dla tego typu opracowań oraz, że zawarte w niej wyniki zostały opublikowane w bardzo dobrych czasopismach, wnioskuję do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego o jej wyróżnienie.



Łódź, 09.07.2019

**WYDZIAŁ
CHEMII**

Uniwersytet Łódzki

prof. dr hab. Rafał Głowacki
Katedra Chemii Środowiska
90-236 Łódź, ul. Pomorska 163
rafal.glowacki@chemia.uni.lodz.pl

Uzasadnienie wniosku o wyróżnienie rozprawy doktorskiej

Po szczegółowym zapoznaniu się z pracą doktorską Pani mgr Ewy Biaduń, zatytułowanej *Przygotowanie próbek wód zanieczyszczonych do analizy specjacyjnej As, Cr i Tl*, stwierdzam, że praca swoim zakresem oraz jakością wykracza poza typowe standardy przyjęte dla tego typu opracowań. Na podkreślenie zasługują aktualność zrealizowanej tematyki jak również trafność doboru narzędzi do zweryfikowania postawionych tez. Co należy podkreślić, znaczna część otrzymanych wyników została opublikowana w bardzo dobrych czasopismach, w tym w *Chemosphere* (2 prace, IF 4,2), *Microchimica Acta* (1 praca, IF 4,6) i *Applied Surface Science* (1 praca, IF 3,3). Pani Biaduń jest także współautorką czterech innych publikacji, a dwie kolejne znajdują się na etapie recenzji w czasopismach. Są to, w mojej opinii, bardzo dobre osiągnięcia jak na tak wczesny etap kariery naukowej i wnioskuję w związku z tym do rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego o wyróżnienie wspomnianej rozprawy.

Katedra Chemii Środowiska
Wydział Chemii Uniwersytetu Łódzkiego
ul. Pomorska 163, 90-236 Łódź, tel/fax (+48) (42) 635-58-32,
<http://www.chemia.uni.lodz.pl/kchs>,
tel. (+48) (42) 635-58-35, e-mail: rafal.glowacki@chemia.uni.lodz.pl