



UNIWERSYTET JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Kraków, 17 lipca 2019 r.

Dr hab. Jolanta Kochana, prof. UJ
Zakład Chemii Analitycznej
Wydział Chemii
Uniwersytet Jagielloński
ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków
tel. 12 686 24 18
email: jolanta.kochana@uj.edu.pl

Recenzja

pracy doktorskiej mgr **Ewy Biaduń**

z tytułu

„Przygotowanie próbek wód zanieczyszczonych do analizy specjacyjnej As, Cr i Tl”

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska powstała w Pracowni Chromatografii i Analityki Środowiska na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego pod kierunkiem dr hab. Beaty Krasnodębskiej-Ostręgi.

Recenzowana praca dotyczy niezwykle ważnej tematyki przygotowania próbek wód do analizy specjacyjnej metali ciężkich: As(III) i As(V), Cr(III) i Cr(VI) oraz Tl(I) i Tl(III). Analiza specjacyjna stanowi duże wyzwanie analityczne. Na specjację wpływa nie tylko sposób pobrania próbki, ale także jej zabezpieczenie, które powinno zapobiegać możliwym zmianom specjacji. Nie mniejsze znaczenie ma przygotowanie próbki, którego zadaniem jest zatężenie analitów oraz ewentualna ich izolacja, w celu zniwelowania możliwego efektu matrycy. Powyższe etapy procedury analitycznej muszą być dobrane pod kątem stosowanej techniki pomiarowej. W toku analizy konieczne jest przeprowadzenie rozdzielania

poszczególnych form chemicznych danego pierwiastka w sposób nie zmieniający specjacji, detekcja poszczególnych indywiduów analitu oraz ich identyfikacja. Dodatkową trudność stanowi możliwa dysproporcja pomiędzy poziomami stężeń, na których występują w próbce anality, przy czym najczęściej mamy do czynienia ze śladowymi zawartościami poszczególnych form specjacyjnych danego pierwiastka. Z powyższych względów uważam, iż mgr Ewa Biaduń w swojej pracy doktorskiej podjęła się zadania trudnego i ambitnego.

Rozprawa napisana jest w konwencjonalnym układzie. Otwiera ją część literaturowa wprowadzająca czytelnika w zagadnienia badawcze związane z tematyką rozprawy. Doktorantka zawarła w niej informacje o metalach, będących przedmiotem badań, metodach oznaczenia ich całkowitej zawartości w różnych próbkach oraz przedstawiła opracowane dotychczas metody ich specjacji. W tej części pracy opisano również sposoby pobierania próbek wód przeznaczonych do analizy specjacyjnej oraz stosowane procedury upraszczania matrycy przed pomiarami. Następnie Autorka sformułowała cel badań. Część eksperymentalną otwiera zestawienie wykorzystywanych odczynników, aparatury i stosowanych procedur analitycznych. Kolejne, najważniejsze cztery rozdziały zawierają wyniki badań i ich dyskusję, po których Autorka podsumowała pracę. Rozprawę zamykają streszczenia w języku polskim i angielskim, spis cytowanej literatury oraz aneks zawierający pierwsze strony prac naukowych, związanych z prezentowaną tematyką badawczą.

Badania prowadzone w ramach realizacji pracy doktorskiej przez mgr Ewę Biadun można podzielić na cztery główne części. Pierwsza jest związana z pobieraniem i przygotowaniem próbek wód do analizy, następna opisuje badania nad możliwością wykorzystania ekstrakcji do fazy stałej w analizie specjacyjnej arsenu, chromu i talu. Kolejne części dotyczą eksperymentów związanych z fotokatalityczną degradacją związków powierzchniowo czynnych obecnych w wodach zanieczyszczonych oraz przedstawiają badania nad wykorzystaniem wytworzonych fotokatalizatorów w analizie specjacyjnej badanych metali.

Do najważniejszych osiągnięć pracy zaliczam określenie powinowactwa badanych form specjacyjnych arsenu, chromu i talu do frakcji zawieszonych występującej w wodach środowiskowych. Niezwykle ważne było wytworzenie płytek z warstwami fotoaktywnymi przeznaczonymi do rozkładu związków powierzchniowo czynnych występujących w wodach środowiskowych. Wykorzystując tlenek wolframu(III) i tlenek żelaza(III) otrzymano cztery

płytki o różnym składzie i strukturze, a następnie sprawdzono ich przydatność podczas fotokatalitycznego rozkładu związków powierzchniowo czynnych: anionowego dodecylosiarczanu sodu (SDS) oraz niejonowego Tritonu X-114. Zweryfikowano przydatność wytworzonych płytek do przygotowania próbek wód zanieczyszczonych pod kątem analizy specjacyjnej badanych metali ciężkich potwierdzając trwałość ich form specjacyjnych podczas fotodegradacji surfaktantów. Wytworzone płytki fotokatalityczne charakteryzuje wysoki potencjał aplikacyjny w eliminowaniu wpływu surfaktantów na wynik analizy specjacyjnej na drodze ich fotodegradacji. Ponadto, w pracy zaproponowano kompletne procedury analityczne do definiowania specjacji arsenu i talu w wodach powierzchniowych.

Po przeczytaniu rozprawy nasunęło mi się kilka pytań i wątpliwości.

1. Jak wiadomo analiza specjacyjna generalnie dotyczy analitów o zawartościach śladowych (<100 ppm), mikrośladowych (<1 ppm) lub nawet mikroultraśladowych (<1 ppb). W rozdziale 4.1 i 4.2 trudno znaleźć informacje na jakim poziomie stężeń występowały anality, brak ich w tabelach 9-11 oraz 14-16. Doktorantka operuje parametrem odzysku, bardzo przydatnym do opisu przeprowadzonych eksperymentów, ale równie istotne byłoby zapoznanie się ze stężeniami poszczególnych form specjacyjnych metali.

2. Moje wątpliwości budzi nazwanie zaproponowanej w rozdziale 4.1. procedury (eksperymenty próbówkowe) ekstrakcją SPE (w nagłówkach tabel 9-11, str. 79, 80 i 81). Według mnie to raczej rozdzielenie dwóch form specjacyjnych za pomocą filtra membranowego, poprzez zatrzymanie na nim jednej z form specjacyjnych w postaci osadu.

3. W rozdziałach 5.2 oraz 5.3, przy omawianiu oceny fotodegradacji roztworów zawierających dodecylosiarczan sodu (SDS) oraz Triton X-114 pojawiły się, obok odzysku ołowiu, dwa parametry oceniające skuteczność tej metody degradacji: współczynnik korelacji (oznaczony w tabelach 22-25 jako R^2) oraz wartość nachylenia krzywej (bez podania jednostki). Z korelacją jakich zmiennych związany jest współczynnik R^2 ? Czy R oznacza współczynnik korelacji Pearsona? W takim przypadku R^2 to współczynnik determinacji.

Z jakiego powodu wartość nachylenia stanowiła jeden z parametrów oceny skuteczności metody fotodegradacji?

4. Ostatnim ze zrealizowanych celów badawczych było zaproponowanie kompletnych procedur analitycznych do definiowania specjacji arsenu i talu w wodach powierzchniowych.

Szkoda, że Autorka nie zebrała informacji dotyczących tego zagadnienia w osobnym rozdziale, co byłoby bardzo przydatne, ze względu na wagę wyników tych badań.

Chciałabym poprosić p. Ewę Biaduń o ustosunkowanie się podczas obrony pracy do powyższych kwestii.

W przedłożonej do recenzji rozprawie Autorka przedstawiła obszerny materiał badawczy, wymagający bardzo dużego nakładu pracy. Widać duże zaangażowanie Autorki w prowadzone badania oraz jej determinację. Niejednokrotnie zaplanowane eksperymenty nie prowadziły do oczekiwanych rezultatów, co skłaniało mgr Biaduń do poszukiwania innych rozwiązań postawionego problemu badawczego. Odzwierciedleniem tego jest spis cytowanej literatury obejmujący aż 288 pozycji literaturowych, co świadczy o wyjątkowej dociekliwości naukowej i pogłębionej wiedzy w zakresie tematyki badawczej. Autorka trafnie zinterpretowała otrzymane wyniki i sformułowała wnioski, co było dużym wyzwaniem biorąc pod uwagę obszerny zakres badań oraz wykorzystanie różnorodnych technik badawczych. W tekście pracy zauważyć można literówki, błędy gramatyczne i interpunkcyjne. Doktorantka nie uniknęła stosowania żargonu chemicznego, jak np. „nanocząstki ... oznaczano ICP MS” (str. 30), „po naświetlaniu ... pasma absorbancji ... stopniowo spadały” (str. 106), „pole powierzchni EDTA” i „pole powierzchni jonów Cr(VI)” (str. 124). Zdarzały się też zdania optymistyczne: „Redukcja arsenu może być spowodowana obecnością bakterii, *szczęśliwie* można ograniczyć ich aktywność” (str. 37). Z punktu widzenia czytelnika pracy pomocny byłby spis stosowanych skrótów. Pozwoliłoby to na uniknięcie wyjaśniania niektórych skrótów kilkakrotnie, np. skrót ASV został wyjaśniony co najmniej czterokrotnie (str. 22, 129, 134, 135). Powyższe niedociągnięcia nie wpływają na pozytywny odbiór pracy.

Na podkreślenie zasługuje fakt, iż wyniki badań, w których uczestniczyła Doktorantka, zostały zawarte w ośmiu pracach, z czego cztery publikacje ukazały się w czasopiśmie o międzynarodowym zasięgu z tzw. listy filadelfijskiej, a dwie kolejne są w trakcie recenzji.

Podsumowując, z pełnym przekonaniem stwierdzam, iż przedstawiona praca doktorska całkowicie spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim w ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym, i wnoszę do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego o dopuszczenie mgr Ewy Biaduń do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

