



Wrocław, 31 października 2017

Dr hab. inż. Piotr Jamróz  
Zakład Chemii Analitycznej i Metalurgii Chemicznej  
Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska  
Wyb. St. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław  
e-mail: piotr.jamroz@pwr.edu.pl  
tel. 071 320 38 07, fax 071 320 24 94

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Jarosława Ostrowskiego pt.  
BADANIE NAWOZÓW MINERALNYCH I PODŁOŻY OGRODNICZYCH NA ZAWARTOŚĆ  
WYBRANYCH PIERWIASTKÓW Z ZASTOSOWANIEM  
TECHNIKI ABSORPCJI I EMISJI ATOMOWEJ,  
zrealizowanej na Wydziale Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej,  
pod kierunkiem prof. dr hab. Ryszarda Dobrowolskiego.

Rozprawa doktorska pana mgr Jarosława Ostrowskiego dotyczy analizy pierwiastkowej nawozów mineralnych i podłoży ogrodniczych głównie metodami optycznej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie sprzężonej indukcyjnie (ICP-OES) oraz absorpcyjnej spektrometrii atomowej z atomizacją w piecu grafitowym (GF-AAS). Obiekt badań (nawozy mineralne i zawieszinowe, podłoża ogrodnicze w formie próbek stałych) nie należą do prostych ze względu na swoją skomplikowaną matrycę. Duża zawartość tzw. pierwiastków łatwojonizujących (np. Na, K, Ca, Mg) oraz dodatkowo P w badanych próbkach utrudnia ich analizę na zawartość pierwiastków śladowych. Dlatego też opracowanie nowych procedur oznaczania pierwiastków śladowych w tych materiałach jest bardzo ważne i godne uwagi.



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Autor rozprawy skupił się na oznaczeniu wybranych metali, tj. Cd, Co, Cr, Ni, Pb, w próbkach nawozów i podłoży organicznych po uprzednim ich rozтворzeniu „na mokro” w mieszaninie  $\text{HNO}_3$  i  $\text{HCl}$  (tzw. odwrócona woda królewska) oraz z dodatkiem  $\text{HF}$  w systemie zamkniętym. Analizowane były też bezpośrednio próbki stałe w formie zawiesin, po uprzednim ich zmieleniu. Wymagało to opracowania procedur przygotowania próbek do pomiarów (np. zmielenia materiału, doboru ekstrahentów i/lub związków powierzchniowo czynnych, itd.) oraz określenia innych parametrów (np. transportu zawiesin do plazmowego źródła wzbudzenia lub atomizera, stopnia ekstrakcji analitów, zastosowania modyfikatorów kuwet i platform, wyboru programów temperaturowych, itd.). Analizując treść pracy mam pytanie o kryterium wyboru oznaczanych pierwiastków, tj. dlaczego wybrano Cd, Co, Cr, Ni, Pb ? Czy w planach było oznaczanie innych pierwiastków (toksycznych, mikroelementów) metodami spektralnymi w nawozach i podłożach ogrodniczych? Interesujące może być opracowanie metody oznaczania śladowych zawartości, np. B, Cu, Fe, Mn, Mo, Zn w nawozach mineralnych i podłożach ogrodniczych biorąc pod uwagę Dyrektywę Unii Europejskiej (UE) jak i to, że pierwiastki te „odgrywają ważną rolę w plonowaniu roślin”, jak sam autor rozprawy wspomina na str. 10.

Przeprowadzone badania przez pana mgr Jarosława Ostrowskiego, dotyczące uproszczenia procedury przygotowania próbek do pomiarów, wpisują się w nowoczesny trend chemii analitycznej -tzw. stosowanej i spełniają kryterium nowości naukowej. Sam wybór tematyki badawczej też jest bardzo ważny, ze względu na konieczność zapewnienia bezpieczeństwa produkcji żywności pochodzenia roślinnego, a w szerszym kontekście ze względu na konieczność ochrony środowiska naturalnego oraz monitoringu jego stanu. Na uwagę zasługuje fakt, że wyniki uzyskanych badań można łatwo przełożyć na inne materiały badawcze, zbliżone do analizowanych pod względem występujących składników matrycowych.

Do najważniejszych osiągnięć pracy doktorskiej pana mgr Jarosława Ostrowskiego mogę zaliczyć opracowanie uproszczonych metod analizy pierwiastkowej nawozów mineralnych i podłoży poprzez opracowanie nowej procedury przygotowania próbek oraz właściwej analizy przygotowanych zawiesin za pomocą ICP-OES i GF-AAS.

### **Uwagi szczegółowe**

Praca mgr Jarosława Ostrowskiego liczy 238 stron. Układ rozprawy doktorskiej jest klasyczny. Praca składa się z wstępu, części literaturowej (63 strony), celu pracy (2 strony) i części doświadczałnej (130 stron). Na końcu pracy znajdują się wnioski w formie podsumowania (10 stron) oraz spis cytowanej literatury (242 pozycje literaturowe) i streszczenie.

Cel pracy został dobrze sprecyzowany. Jak już wcześniej wspomniano, praca dotyczy opracowania nowych metod oznaczania wybranych pierwiastków śladowych w nawozach mineralnych i podłożach ogrodniczych za pomocą technik analitycznych: ICP-OES i GF-AAS. Wybór obu tych technik badawczych jest zasadny ze względu na ich komplementarność. Autor pracy stosował również inne techniki badawcze, tj. skaningową mikroskopię elektronową (SEM), fluorescencję rentgenowską z dyspersją długości fali (WD-XRF), spektroskopię fotoelektronów w zakresie promieniowania rentgenowskiego (XPS) oraz optyczny analizator wielkości cząstek, do charakterystyki materiałów stałych i sypkich. Wyznaczana także była powierzchnia właściwa i porowatość podłoży ogrodniczych przed i po zmieleniu metodą BET. Stosowanie różnorodnych technik analizy ciała stałego pozwoliło na gruntowną charakterystykę materiałów badawczych, tj. nawozów (mineralnych i zawieszinowych) oraz podłoży (głównie materiały glinokrzemianowe). Dodatkowo, w celu weryfikacji poprawności stosowanych procedur przygotowania próbek do pomiaru oraz metod pomiarowych zastosowano i przeprowadzono analizę certyfikowanych materiałów odniesienia (CRM): nawozu mineralnego (SRM-695) oraz fosforytu marokańskiego (BCR-032). Wybór tych materiałów certyfikowanych jest także zasadny, ponieważ ich skład jest zbliżony do analizowanych materiałów.

Część literaturowa pracy dotyczy szczegółowej charakterystyki materiału badawczego, tj. nawozów mineralnych i podłoży ogrodniczych. Dodatkowo autor opisał możliwe zanieczyszczenia środowiska, związane ze stosowaniem i produkcją nawozów oraz podłoży, jak i sposoby ich monitoringu w odniesieniu do regulacji prawnych UE i Polski. Następny rozdział tej części pracy został przygotowany bardzo starannie i dotyczy analizy próbek stałych (w formie zawieszin) metodami spektralnymi. Rozdział 5.2, poświęcony charakterystyce argonowej plazmy sprzężonej indukcyjnie, jest za bardzo rozbudowany, biorąc pod uwagę, że badanie procesów plazmochemicznych zachodzących podczas wprowadzania próbek do plazmy sprzężonej indukcyjnie i badanie stabilności oraz równowagi jonizacyjnej i/lub wzbudzeniowej tego źródła promieniowania nie jest celem niniejszej pracy. Z drugiej strony, w pracy brakuje mi wyraźnie wyodrębnionego rozdziału dotyczącego przeglądu literaturowego nt. analizy próbek nawozów i podkładów ogrodniczych metodami spektrometrii atomowej.

W części doświadczalnej opisane zostały możliwe interferencje spektralne oraz międzypierwiastkowe podczas oznaczania pierwiastków śladowych metodą ICP-OES. Autor głównie zwrócił uwagę na wpływ, tzw. łatwo jonizujących się pierwiastków (tj. Na, K, Mg i Ca) oraz P na sygnały analityczne oznaczanych pierwiastków. W przypadku interferencji spektralnych analizowano głównie interferencje pochodzące od linii atomowych Fe. Przeanalizowano różne metody kompensacji wyżej wymienionych interferencji. Dodatkowo sprawdzono różne metody kalibracji układu (np. metoda dodatku wzorca, metoda wzorców z dopasowaniem matrycy, itd.). W tej części pracy oprócz wyznaczonego stosunku intensywności linii jonowej Mg do linii atomowej Mg:  $MgII/MgI$  (zaproponowanego

przez J.M. Mermet-a do określenia tzw. „odporności plazmy” na wprowadzane do niej składniki próbek), badania odzysków, sygnałów linii analitycznych oznaczanych pierwiastków oraz stosunku intensywności ich linii do tła (SBR), warto było także wyznaczyć niektóre ważne parametry fizykochemiczne plazmy, tj. gęstość elektronową czy temperatury wzbudzenia i/lub jonizacji. Pozwoliłoby oszacować, czy wprowadzane składniki próbek, w tym składniki matrycowe, zmieniają warunki panujące w plazmie oraz czy naruszają równowagi procesów atomizacji, wzbudzenia i jonizacji składników molekularnych i atomowych obecnych w kanale centralnym plazmy.

Autor rozprawy przeprowadził walidację opracowanych metod analitycznych oznaczania Cd, Co, Cr, Ni, Pb. Na uwagę zasługuje także fakt, że w ramach niniejszej rozprawy, przeprowadzono badania międzylaboratoryjne (Fertiliser Ring Test EU Q8/2016), nadzorowane przez Stowarzyszenie Niemieckich Rolniczych Laboratoriów Analityczno-Badawczych (VDLUFA). W celu uproszczenia procedury przygotowania badanych próbek i ich pomiaru na zawartość pierwiastków śladowych użyto kwasu azotowego i kwasu chlorowodorowego jako ekstrahenta i wyznaczono stopnie ekstrakcji oznaczanych pierwiastków.

Najciekawsza część pracy dotyczy analizy zawiesin badanych próbek za pomocą ICP-OES i GF-AAS. Analizowane materiały stałe zostały wstępnie scharakteryzowane różnymi technikami, m.in., zostały wyznaczone rozkłady wielkości ziaren po ich zmieleniu, ich własności powierzchniowe, kształt ziaren, itd. Część analizowanych próbek podłoży ogrodniczych po zmieleniu nie wykazywała niestety monodispersyjności (duży rozrzut wielkości cząstek). Czy w tym przypadku nie można było wybrać frakcji o odpowiednim rozmiarze cząstek, np. stosując sita o danym rozmiarze oczek, oraz sprawdzić, która frakcja daje wyniki zbliżone do rzeczywistych? Do sporządzenia modelowej zawiesiny zastosowano dwutlenek krzemu o wysokiej czystości. Wyznaczono lepkość i napięcie powierzchniowe zawiesin oraz ich stabilność w czasie. W przypadku techniki GF-AAS zoptymalizowano programy temperaturowe oraz zaproponowano modyfikatory kuwet i platform grafitowych. Ostatecznie, porównano wyniki analiz zawiesin próbek badanych za pomocą ICP-OES i GF-AAS. Przy porównaniu tych wyników nie użyto jednak odpowiednich testów statystycznych, które potwierdziłyby, czy otrzymane różnice między wynikami są statystycznie istotne.

Ostatnia część pracy doktorskiej zawiera podsumowanie. W tej części brakuje mi jednak krytycznego spojrzenia na wszystkie otrzymane wyniki badań doświadczalnych. Mimo, że w wielu miejscach tej części pracy są zdefiniowane warunki przygotowania próbek do pomiaru jak i warunki pomiarowe, to brakuje mi też syntetycznych wniosków nt. warunków przeprowadzenia analiz.

Z kolei źródła literaturowe (242 pozycje literaturowe) zostały poprawnie dobrane. Autor rozprawy cytuje głównie artykuły anglojęzyczne związane z tematyką pracy doktorskiej.

Inne pytania lub uwagi:

- Na stronie 52 brakuje współczynników reakcji (18).
- Na stronie 69 „J” oznacza kwantową liczbę rotacyjną.
- Na stronie 75 powstawanie jonów OH<sup>-</sup> (oraz obserwacja ich widm emisyjnych) w ICP-OES jest wątpliwe. Czy chodzi o widma emisyjne pasma rodniaka OH (A-X) w zakresie UV z głowicą przy 308,9 nm (0-0) i 282,9 nm (1-0) składające się z szeregu linii rotacyjnych ?
- Na stronie 105, w tab. 16 i dalszych, nie powinno się pojawić sformułowanie „ustawienia” w stosunku do „warunków pracy” spektrometru.
- Szkoda, że wyniki analiz podłoży ogrodniczych metodami WD-XRF i ICP-OES nie zostały zestawione na str. 155, biorąc pod uwagę, że w tab. 15 są zebrane wyniki przeliczone na zawartość tlenków metali (badania metodą WD-XRF) a w tab. 37 zawartości są podane dla samych metali (ICP-OES). Pozwoliłoby to porównać wyniki uzyskane tymi technikami pomiarowymi oraz stwierdzić, czy wykazują one dobrą zgodność.
- Na stronie 188, rys. 73 na osi Y pojawia się ujemna absorbcja.
- Na stronie 124 i dalszych, tab. 19 i tab. 20 i 21, nie wyjaśniono, co oznacza zapis „bl”, oraz d? w kolumnie względna intensywność emisji?
- Na stronie 191 i dalszych dla etapu optymalizacji metody oznaczania metali z użyciem GF-AAS pojawia się niefortunne określenie (skrót myślowy) „temperatura spopielenia i atomizacji metali”. Lepiej jest używać stwierdzenia „temperatura spopielenia próbek i atomizacji metali”.
- Może zamiast powszechnego stosowania w pracy określenia „matrix matching” lepiej jest stosować tłumaczenie polskie „dopasowanie matrycy/wzorce z dopasowaniem matrycy”, itd.
- Na stronie 203 w tab. 59 warto było porównać wartości certyfikowane z wartościami oznaczanymi, stosując odpowiednie testy statystyczne (np. test t)

W pracy pojawiają się także drobne błędy stylistyczne, gramatyczne oraz tzw. literówki czy niefortunne sformułowania, np. str. 80 *„Chan i Hieftje [195] badali możliwość diagnostyki i utrzymania stabilnej plazmy przy wprowadzaniu do ... ”*, str. 126 *„Szczególnie silna interferencja obserwowana jest dla linii Cr276,653nm gdzie interferujące widmo Fe wpływa na drastyczne zniekształcenie widma linii Cr276,653nm”*, itd.

Przedstawione powyżej zastrzeżenia i uwagi nie wpływają na pozytywną ocenę przedstawionej rozprawy doktorskiej.

## Podsumowanie

Praca stanowi oryginalne rozwiązanie zagadnienia naukowego. Do najważniejszych a zarazem najciekawszych osiągnięć pracy mogę zaliczyć:

- Opracowanie i walidację metod oznaczania pierwiastków śladowych (Cd, Co, Cr, Ni, Pb ) w badanych próbkach z zastosowaniem ICP-OES i GF-AAS
- Uproszczenie procedury przygotowania próbek do pomiarów – poprzez przygotowanie i bezpośrednią analizę zawiesin oraz zastosowanie HNO<sub>3</sub> i HCl do ekstrakcji oznaczanych metali
- Szczegółową charakterystykę stosowanych materiałów badawczych

Dodatkowo, jak sam wspomina autor na str. 11 swojej rozprawy, praca jest ściśle związana z nowymi dyrektywami UE oraz projektami Komisji Technicznej CEN/TC 260 ds. nawozów i środków wapnujących dotyczącymi przeglądu i adaptacji metod analiz nawozów. Z tego względu istnieją przesłanki, że uzyskane wyniki badań nt. opracowania procedur przygotowania próbek do badań, zostaną w przyszłości wykorzystane praktycznie.

Podsumowując stwierdzam, iż przedstawiona przez pana mgr Jarosława Ostrowskiego rozprawa doktorska pod tytułem „Badanie nawozów mineralnych i podłoży ogrodniczych na zawartość wybranych pierwiastków z zastosowaniem techniki absorpcji i emisji atomowej” spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim określone w ustawie z dnia 14.03.2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 z 2003 r. z późniejszymi zmianami) i wnioskuję o dopuszczenie mgr Jarosława Ostrowskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

