



**Recenzja pracy doktorskiej mgr Jarosława OSTROWSKIEGO pt:
„Badanie nawozów mineralnych i podłoży ogrodniczych na zawartość wybranych
pierwiastków z zastosowaniem techniki absorpcji i emisji atomowej” ”**

Praca doktorska mgr Jarosława OSTROWSKIEGO jest fragmentem badań prowadzonych od wielu lat w zespole Prof. dr hab. Ryszarda Dobrowolskiego i dotyczy oznaczania pierwiastków szkodliwych dla zdrowia ludzi w próbkach stałych przy zastosowaniu technik: optycznej spektrometrii emisyjnej z jonizacją w plazmie sprzężonej indukcyjnie (ICP-OES) oraz atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją elektrotermiczną (GF-AAS). Podstawowym zadaniem Doktoranta było opracowanie, optymalizacja i walidacja nowych procedur analitycznych oznaczania pierwiastków tj. Cd, Pb, Cr, Ni i Co w nawozach mineralnych oraz w podłożach ogrodniczych z zastosowaniem wyżej wspomnianych technik. Przygotowano procedury ze wstępną mineralizacją próbki stałej oraz poprzez dozowanie zawiesiny do plazmy argonowej i kuwety grafitowej. Przygotowanie i ocena procedur analitycznych oznaczania, szkodliwych dla zdrowia pierwiastków w nawozach mineralnych i podłożach ogrodniczych pod względem parametrów procedury analitycznej oraz właściwości wyników tj. zapewnienie spójności pomiarowej i oszacowanie niepewności jest uzasadniona i potrzebna.

Struktura recenzowanej pracy jest klasyczna, z zachowaniem tradycyjnego podziału na część literaturową (5 rozdziałów, 72 strony) i doświadczalną (6 rozdziałów, 116 stron), cel pracy, podsumowanie i wnioski oraz spis odnośników literaturowych (242 odpowiednio dobrane pozycje). W pracy znajduje się wykaz akronimów spotykanych w tekście.

We wstępie nakreślone są uwarunkowania, które były źródłem tej pracy, a więc zanieczyszczenia środowiska spowodowane stosowaniem nawozów mineralnych oraz podłoży ogrodniczych. Ponadto wymagania stawiane przez Unię Europejską poprzez akty



prawne, zwracają uwagę na kontrolę jakości produkowanych nawozów mineralnych. Określony został cel pracy tzn. Opracowanie i optymalizacja procedur analitycznych oznaczania Cd, Pb, Cr, Ni i Co w nawozach mineralnych i podłożach ogrodniczych z zastosowaniem dwóch technik instrumentalnych: ICP-OES i GF-AAS z wprowadzaniem roztworów i zawiesiny.

W części literaturowej Autor omawia charakterystykę nawozów i podłoży ogrodniczych, które są stosowane w zabiegach uprawnych w rolnictwie. Zwrócił uwagę na preparatykę nawozów mineralnych oraz na możliwe zanieczyszczenia pierwiastkami szkodliwymi dla zdrowia, które mogą być potencjalnymi źródłami zanieczyszczenia środowiska do którego są nawozy wprowadzane. W dalszej części Autor obszernie przedyskutował technikę GF-AAS z dozowaniem zawiesiny. Zwrócił uwagę na ważne szczegóły tej metody analitycznej takie jak: przygotowanie zawiesiny, rozmiar cząstek ciała stałego tworzącego zawiesinę, dobór medium ciekłego i czynniki stabilizujące zawiesinę, kalibrację oraz interferencje spektralne, chemiczne i fizyczne. W dalszym ciągu Autor szczegółowo omawia technikę ICP-OES. Przedstawił właściwości plazmy sprzężonej indukcyjnej, mechanizmy wzbudzenia atomów w plazmie ICP; urządzenia stosowane do wytworzenia plazmy, omówił właściwości i geometrię plazmy, palnik plazmowy oraz możliwości analityczne plazmy ICP-OES. Szeroko omówił wprowadzanie zawiesiny do plazmy sprzężonej indukcyjnie. Ogólnie biorąc w części literaturowej Doktorant demonstruje dobrą znajomość obszernej literatury przedmiotu, a także stosowanych w pracy technik analitycznych GF-AAS i ICP-OES, które wprowadzają w zakres pracy doktorskiej. Objętość tej części pracy jest zdecydowanie zbyt obszerna, a przedstawiona jest aż na 72 stronach.

W części doświadczalnej Autor w systematyczny sposób przedstawił i przeanalizował optymalizację równoczesnego oznaczania pięciu śladowych pierwiastków Cd, Pb, Cr, Ni i Co w nawozach mineralnych oraz mineralnych podłożach ogrodniczych stosując w tym celu



metodę ICP-OES. Na szczególną uwagę zasługuje zastosowanie do mineralizacji próbek stałych mieszaniny stężonych kwasów w stosunku (1część HCl : 3 części HNO₃) oraz zastosowanie technik komplementarnych GF-AAS z wprowadzaniem roztworów i zawiesiny. Na wyróżnienie i szczególne podkreślenie zasługuje także ta część pracy, w której Autor bada i opisuje interferencje międzypierwiastkowe i spektralne związane głównie z niewystarczającą rozdzielczością układu pomiarowego stosowanego spektrometru ICP-OES. Badano wpływ emisji pierwiastków łatwo ulegających jonizacji tj. Mg, Ca, Na i K, które często w dużych stężeniach obecne są w analizowanych roztworach nawozów mineralnych. Widmo emisji w bliskim otoczeniu spektralnym wybranych linii emisyjnych oznaczanych pierwiastków zmienia się jeżeli w tym samym roztworze znajdują się pierwiastki mające linie emisyjne zbliżone do oznaczanych pierwiastków. Szczególna uwaga zwrócona była na interferencje i wpływ widma emisyjnego żelaza. Wraz z wzrastającym stężeniem żelaza obserwuje się zmiany intensywności emisji dla wybranych linii emisyjnych oznaczanych pierwiastków: Co, Ni, Cr, Cd i Pb. Tak więc interferencje związane z obecnością żelaza w badanej próbce nawozów silnie wpływają na jakość sygnału analitycznego. Ta część pracy doktorskiej jest bardzo interesująca, a badania są dobrze udokumentowane i ukazują jak trudno uzyskać miarodajny wynik przy oznaczaniu pierwiastków szkodliwych dla zdrowia ludzi na poziomie śladowym w nawozach i podłożach ogrodniczych omawianą metodą. Autor jest świadomy trudności uzyskania sygnału analitycznego pochodzącego tylko od oznaczanego analitu i proponuje różne rozwiązania w celu kompensacji powyższych interferencji poprzez: 1) kalibrację metodą dodatków wzorca; 2) kalibrację z zastosowaniem roztworów wzorcowych o matrycy dopasowanej do składu wzorców; 3) zastosowanie innej metody analitycznej (GF-AAS).

Przeprowadzono walidację metod analitycznych za pomocą certyfikowanych materiałów odniesienia SRM^R 695 (pierwiastki śladowe w nawozie wieloskładnikowym) i BCR-032 (naturalna marokańska skała fosforytowa) o certyfikowanej zawartości Co, Ni, Cr, Cd i Pb przy, czym w drugim wymienionym materiale certyfikowanym dla Pb podana jest tylko



wartość informacyjna. Wyznaczono trzy parametry walidacyjne tj. LOQ, precyzję i odzysk. Oszacowano niepewność poprzez walidację w jednym laboratorium pomiarowym oraz zapewniono spójność pomiarową poprzez udział w porównaniach międzylaboratoryjnych. Wprowadzanie zasad metrologii do pomiarów chemicznych wykonano z pełną starannością. Abym była całkowicie usatysfakcjonowana proszę o wyjaśnienie i odpowiedź na następujące pytania:

1. Dlaczego Autor spośród wielu parametrów charakteryzujących metodę analityczną wybrał tylko trzy, czy Autor badał wszystkie parametry? czy tylko uczynił wysiłek tam, gdzie było to konieczne?
2. Dlaczego Autor rozprawy doktorskiej mając tak głęboką wiedzę związaną z przygotowaniem procedury analitycznej nie oszacował niepewności metodą modelową? (moim zdaniem jest to obowiązek analityka przedstawiającego nowe koncepcje procedur analitycznych a takie oszacowanie niepewności dostarcza informacji o składowych niepewności, co w przyszłości może być pomocne np. w obniżeniu jej wartości). Autor wybrał jednak tylko realistyczne oszacowanie niepewności.

W dalszej części prac eksperymentalnych mgr Jarosław OSTROWSKI przeprowadza badania związane z optymalizacją procedur oznaczania Co, Ni, Cr, Cd i Pb w nawozach mineralnych i podłożach ogrodniczych metodą dozowania zawiesiny do ICP-OES. Metoda ta upraszcza etap przygotowania próbek, zmniejsza ryzyko zanieczyszczenia i strat analitu, zmniejsza zużycie agresywnych odczynników, co w efekcie minimalizuje koszty oznaczania. Opracowane metodyki zastosowano do oznaczania wymienionych wyżej pierwiastków szkodliwych dla zdrowia w nawozach mineralnych, natomiast w przypadku podłoży ogrodniczych miarodajne wyniki uzyskano tylko dla dwóch pierwiastków Cr Ni. Dla wszystkich wymienionych pierwiastków zastosowano metodę GT-AAS z dozowaniem roztworów i zawiesiny do kuwety



grafitowej. Badania nad optymalizacją tej techniki ukazały, że technika GF-AAS z dozowaniem zawiesiny charakteryzuje się niską wartością granicy wykrywalności, a otrzymane wyniki dla Co, Cd i Pb zarówno w nawozach mineralnych i podłożach ogrodniczych są miarodajne, a metoda może być metodą referencyjną.

Reasumując praca analityczna prawidłowo zaplanowana, badania prowadzone systematycznie a wnioski zostały prawidłowo wyprowadzone. Doktorant zrealizował szeroki zakres badań analitycznych. Do jego realizacji konieczne było wykorzystanie techniki o wysokim stopniu zaawansowania technologicznego ICP-OES i GF-AAS z wprowadzaniem roztworów i zawiesiny. Opracowane koncepcje metod analitycznych potwierdzone poprzez analizę certyfikowanych materiałów odniesienia są cenną podstawą do tworzenia nowych metod analitycznych, które po walidacji i zapewnieniu spójności pomiarowej mogą być zastosowane w rutynowych laboratoriach pomiarowych do oznaczania śladowych pierwiastków Co, Ni, Cr, Cd i Pb w trudnych matrycach jakim są nawozy mineralne i podłoża ogrodnicze. Opracowane procedury analityczne będą podstawą do ich wdrożenia do szerszej praktyki laboratoryjnej, co jest niezmiernie istotne w kontekście nowej dyrektywy Unii Europejskiej zalecającej najniższe dopuszczalne wartości stężeń pierwiastków szkodliwych dla zdrowia w nawozach mineralnych i podłożach ogrodniczych, które mają skomplikowany, różnorodny i zmienny skład.

Praca napisana jest przejrzyście, chociaż znajdują się sformułowania niepoprawne i kontrowersyjne. Przykładowe sformułowania do których mam zastrzeżenia to:

- „analiza półilościowa”; „półilościowa analiza bezwzorcowa”, str. 98; „wyniki półilościowego oznaczania”, str.137;
- „woda królewska w odwróconych proporcjach” powtarza się w całym tekście pracy;
- Autor stosuje dwa CRM-y o prawidłowych nazwach podanych w pp. 7.51 na str. 94, natomiast w tekście stosuje tylko symbole lub skrótowe nazwy, str. 120, 121, 122, 123, 124, 129, 163, to nie to samo;



- „pobór badanego materiału, str. 98; pobór próbek, str. 151; powinno być pobieranie; Autor stosuje w tekście pracy te terminy zamiennie.

„ślepa próbka” powinno być „próbka ślepa”, str. 113, 145, 157;

- niejasny jest zapis w tabeli 15 „LOQ” ?;

- błędne zapisy wyników: jednostka powinna znajdować się przy wartości centralnej i przy niepewności, np. Str.139, 140, 142.

Pragnę podkreślić, że wymienione usterki i uchybienia nie umniejszają wartości recenzowanej pracy. Autor pisząc tekst podpira się danymi ujętymi w postaci tabel i wykresów, przez co praca staje się bardziej obrazowa i mniej monotonna dla czytelnika. Doktorant w mojej opinii ma wszelkie cechy dobrego badacza bowiem dla przeprowadzenia wnikliwej i krytycznej analizy otrzymanych wyników ocenianej dysertacji, Autor musiał posiadać wiedzę z różnych dziedzin naukowych.

Uważam, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska mgr Jarosława OSTROWSKIEGO pt.: „Badanie nawozów mineralnych i podłoży ogrodniczych na zawartość wybranych pierwiastków z zastosowaniem techniki absorpcji i emisji atomowej” spełnia wszystkie wymogi ustawy z dn. 12 września 1990 r. o tytule naukowym i stopniach naukowych (Dz. U. Nr 65, poz. 386) i wnoszę o dopuszczenie mgr Jarosława OSTROWSKIEGO do dalszych etapów przewodu doktorskiego.


Prof. dr hab. Danuta Barałkiewicz

Poznań, 7 listopada 2017