



Instytut Chemii
Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach



Dr hab. Sławomir Michałekiewicz prof. UJK
Instytut Chemii
Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach
u. Świętokrzyska 15G
25-406 Kielce

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

mgr Joanny Wasąg

**zatytułowanej „Procedury oznaczania śladowych stężeń Ga(III), In(III) i Ti(IV)
w próbkach wód naturalnych metodą adsorpcyjnej woltamperometrii strippingowej
z wykorzystaniem różnych elektrod pracujących”**

Przedłożona do oceny rozprawa doktorska została wykonana w Zakładzie Chemii Analitycznej i Analizy Instrumentalnej Wydziału Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie pod kierunkiem naukowym Pani dr hab. Małgorzaty Grabarczyk prof. nadzw. UMCS.

Recenzja została sporządzona na zlecenie Pani Prof. dr hab. Anny Deryło-Marczewskiej, Dziekana Wydziału Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie.

Wprowadzenie

Rozprawę doktorską Pani mgr Joanny Wasąg stanowi cykl powiązanych tematycznie prac, który obejmuje siedem publikacji w renomowanych czasopismach indeksowanych w bazie Journal Citation Report: Talanta, Electroanalysis, Journal of Electrochemical Society, Analytical Methods. Sumaryczny Impact Factor prac stanowiących osiągnięcie naukowe doktorantki wynosi 22.852, a liczba cytowań bez autocytowań według Web of Science wynosi 24 (stan na dzień 05.06.2018). Już same te dane budzą moje uznanie zważywszy na fakt, że prace są stosunkowo młode i jestem pewien, że ich zauważalność w świecie naukowym będzie narastała. Z dołączonych do rozprawy doktorskiej oświadczeń o udziale procentowym współautorów publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe wynika, że wszystkie prace są autorstwa Promotora rozprawy i Doktorantki. Procentowy udział Doktorantki sukcesywnie wzrastał z 30% (publikacje D1,D2) przez 35% (D3), 40% (D4,D5) i 50% (D6,D7). W dwóch ostatnich pracach Pani mgr Joanna Wasąg jest ponadto pierwszym autorem i autorem korespondencyjnym (D6,D7). Wszystko to świadczy o postępującym, ewolucyjnym rozwoju naukowym Doktorantki. Duży w tym udział ma niewątpliwie Promotor rozprawy, Pani prof. Małgorzata Grabarczyk i cały zespół kierowany przez Pana prof. dr hab. Mieczysława

Korolczuka, specjalizujący się w woltamperometrii stripingowej. Tematyka badawcza Doktorantki wpisuje się więc w działalność naukową zespołu, który można nazwać „lubelską szkołą analizy stripingowej”. W dorobku naukowym Doktorantki znajduje się jeszcze jedna publikacja w czasopiśmie spoza bazy JCR oraz pięć rozdziałów w monografiach i recenzowanych materiałach pokonferencyjnych w języku polskim. Wyniki swoich badań Doktorantka prezentowała również w postaci czterech komunikatów ustnych i piętnastu posterów na konferencjach krajowych oraz dwóch na konferencjach zagranicznych.

Ocena formalno-merytoryczna pracy

Tematyka badawcza Pani mgr Joanny Wasąg dotyczy istotnych zagadnień współczesnej analizy chemicznej, czyli oznaczania śladowych ilości jonów metali, których obecność może być szkodliwa dla środowiska naturalnego i człowieka. Ważne jest więc prowadzenie badań zmierzających do opracowywania metod pozwalających na ich oznaczanie na możliwie najniższym poziomie stężeń. Tematyka taka jest trudnym wyzwaniem dla analityka, który musi zmierzyć się z wieloma problemami jak np. koniecznością zateżnienia analitu, rozdzielania składników próbki, eliminacji interferencji pochodzących od składników towarzyszących, których zawartość jest niejednokrotnie znacznie większa niż składnika oznaczanego. Pani mgr Joanna Wasąg postawiła przed sobą szczególnie ambitne cele bo dotyczące oznaczania aż trzech potencjalnie toksycznych i mających zastosowanie w przemyśle kationów metali.

Przedstawiona do recenzji praca doktorska liczy 97 stron i rozpoczyna się Wstępem, w którym Doktorantka uzasadnia wybór metody woltamperometrii stripingowej do oznaczania śladowych ilości jonów galu(III), indu(III) i tytanu(IV). Zaletą metody, uznawanej za jedno z najbardziej zaawansowanych narzędzi do analizy śladowej jonów metali jest stosunkowo tania aparatura, szybkość wykonywania oznaczeń, niskie granice wykrywalności i oznaczalności. Autorka zwróciła również uwagę na rodzaje elektrod pracujących stosowanych w woltamperometrii stripingowej, począwszy od stopniowo eliminowanych z użycia elektrod rtęciowych po metaliczne elektrody błonkowe: bizmutowe (BiFE), ołowiowe (PbFE) czy elektrodę z odnawialnym filmem amalgamatu srebra (Hg(Ag)FE). W tej części pracy można również znaleźć informację na temat celu, jaki postawiła przed sobą Doktorantka. Zamieszczanie celu pracy we Wstępie było zaskoczeniem dla recenzenta ponieważ drugi fragment jest zatytułowany „*Cel pracy*”. Myślę, że lepszym rozwiązaniem byłoby połączenie obydwu tekstów w jeden rozdział zatytułowany „Wstęp i cel pracy”. Autorka uniknęłaby w ten sposób zbędnych powtórzeń.

W części nazwanej „*Cel pracy*” Doktorantka w sposób jasny i nie budzący wątpliwości określiła główne i szczegółowe zadania do wykonania. Dotyczyły one opracowania nowych procedur oznaczania jonów indu(III), galu(III) i tytanu(IV) w próbkach wód naturalnych metodą adsorpcyjnej woltamperometrii stripingowej z wykorzystaniem metalicznych elektrod błonkowych, wybór czynnika kompleksującego, zoptymalizowanie parametrów pomiarowych oraz opracowanie warunków eliminacji interferencji pochodzących od związków organicznych występujących w próbkach naturalnych. W omawianym fragmencie tekstu znalazłem zdanie „*Dzięki wykorzystaniu metody adsorpcyjnej woltamperometrii stripingowej opracowałam procedury charakteryzujące się niskimi granicami wykrywalności, dużą szybkością*

i niewielkimi kosztami analizy”. Sformułowanie takie według mnie nie powinno znaleźć się w tej części rozprawy, lecz w podsumowaniu wyników badań.

W kolejnej części pracy zatytułowanej „*Publikacje stanowiące podstawę rozprawy doktorskiej*” Doktorantka przedstawiła wykaz powiązanych tematycznie siedmiu prac, którym dla odróżnienia od obcych źródeł literaturowych nadała numery od D1 do D7. Każda publikacja zawiera pełne dane bibliograficzne wraz z wartościami IF.

Według recenzenta, w tej części pracy powinny pojawić się dane bibliometryczne Doktorantki, uwzględniające sumaryczną wartość IF publikacji, liczbę cytowań, indeks Hirscha. Informacje podane we wstępnej części recenzji obliczyłem sam (sumaryczny IF) lub znalazłem w bazie Web of Science. Nie znalazłem ich w żadnej innej części pracy. Szkoda, bo Doktorantka ma się czym pochwalić.

Dalsza część pracy składa się z 6 rozdziałów, w których autorka omawia kolejno:

- woltamperometrię strippingową jako metodę oznaczania pierwiastków śladowych z uwzględnieniem jej podziału i rodzaju stosowanych elektrod,
- występowanie, toksyczność i zastosowanie indu, galu i tytanu,
- procedury oznaczania śladowych stężeń jonów tych metali z podziałem na procedury woltamperometryczne i inne,
- procedurę eliminacji interferencji w próbkach środowiskowych z zastosowaniem żywicy Amberlite XAD-7.

Kolejne rozdziały recenzowanej rozprawy doktorskiej są nie opatrzone numerami:

- dwustronicowe *Podsumowanie*, w którym Doktorantka omawia osiągnięcia opisane w publikacjach D1 – D7, dotyczące zastosowania błonkowych elektrod pracujących: Hg(Ag)FE, BiFE i PbFE jako alternatyw dla wiszącej kroplowej elektrody rtęciowej w bezpośrednim oznaczaniu śladowych ilości In(III), Ga(III) i Ti(IV) metodą adsorpcyjnej woltamperometrii strippingowej. Osiągnięciem autorki jest opracowanie siedmiu procedur analitycznych, w tym trzech do oznaczania In(III), dwóch do Ga(III) i dwóch do Ti(IV). Procedury różnią się między sobą rodzajem zastosowanej elektrody pracującej i czynnika kompleksującego jon metalu (głównie kupferron, a w przypadku Ti(IV) na elektrodzie Hg(Ag)FE był nim kwas chloranilowy). Każda procedura charakteryzuje się niską granicą wykrywalności (10^{-10} – 10^{-9} mol L⁻¹) i szerokim zakresem liniowości krzywych kalibracyjnych. Do osiągnięć Doktorantka zalicza również opracowanie sposobu eliminowania interferencji spowodowanych obecnością związków powierzchniowo czynnych i substancji humusowych.
- *Literatura* w oparciu o którą zredagowana została rozprawa doktorska. Wykaz obejmuje 78 pozycji, w większości publikacji naukowych z renomowanych czasopism o zasięgu międzynarodowym, które są dobrane odpowiednio do treści pracy i charakteryzują aktualny stan wiedzy. W spisie literatury autorka zamieściła również wykaz prac stanowiących osiągnięcie naukowe (D1 – D7). Mam wątpliwości czy było to potrzebne.
- *Publikacje stanowiące podstawę rozprawy doktorskiej*. W tej części pracy Doktorantka zamieściła kopie oryginalnych prac własnych. Ich wnikliwa lektura pozwoliła mi w pełni docenić osiągnięcie naukowe Pani mgr Wasąg. Szkoda tylko, że publikacje te nie zostały ponumerowane w sposób identyczny jak cytowane w rozprawie (D1 – D7). Ułatwiłoby to

ich identyfikację. Z obowiązku recenzenta chciałbym zwrócić uwagę na drobny błąd natury technicznej: tytuł „*Publikacje stanowiące podstawę rozprawy doktorskiej*” pojawia się w niej dwukrotnie (str. 9 i 42) i raz oznacza spis publikacji, a za drugim razem wykaz tekstów prac.

- Recenzowaną pracę doktorską kończy życiorys autorki.

W mojej ocenie struktura pracy, podział treści są poprawne, logiczne i poza wymienionymi powyżej uwagami nie budzą zastrzeżeń. Wnikliwa analiza tekstu rozprawy, a przede wszystkim publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe Doktorantki pozwala stwierdzić, że sformułowane cele naukowe zostały w pełni osiągnięte. Autorce udało się opracować skuteczne procedury oznaczania śladowych ilości In(III), Ga(III) i Ti(IV) z zastosowaniem adsorpcyjnej woltamperometrii strippingowej na błonkowych elektrodach metalicznych. Zaletą opracowanych metod jest ograniczenie interferencji spowodowanych obecnością związków powierzchniowo-czynnych i substancji humusowych. Opracowane procedury mogą znaleźć zastosowanie do oznaczania wyżej wymienionych jonów w próbkach wód naturalnych. Uzyskane w trakcie realizacji tematu badawczego wyniki noszą znamiona nowości naukowej i z pewnością będą zauważone w środowisku naukowym.

Obowiązkiem recenzenta jest zwrócić uwagę na najistotniejsze niedociągnięcia dostrzeżone podczas lektury pracy. Uwagi krytyczne nie dotyczą spraw merytorycznych lecz treści poszczególnych rozdziałów pracy oraz błędów językowych, nomenklaturowych i technicznych. Wysoka jakość opublikowanych prac i kompletność ich treści nie do końca znalazła odzwierciedlenie w rozprawie. Oto kilka istotnych uwag, na które spodziewam się odpowiedzi ze strony Doktorantki podczas publicznej obrony rozprawy doktorskiej:

- Doktorantka zbyt encyklopedycznie potraktowała omówienie woltamperometrii oraz woltamperometrii strippingowej jako metody oznaczeń pierwiastków śladowych ograniczając się do stwierdzenia, że pomiar realizowany jest w dwóch etapach: zateżania i strippingu, przedstawiła podział metod analizy strippingowej ze względu na sposób zateżania analitu. Tekst pracy zawiera bardzo mało informacji na temat adsorpcyjnej woltamperometrii strippingowej stanowiącej podstawę rozprawy: zasady doboru potencjału do zateżania, technik rejestracji krzywych, kryteriów wyboru rodzaju procesu będącego źródłem sygnału analitycznego (redukcja, utlenianie czy desorpcja). Autorka powinna moim zdaniem zaznaczyć, że w języku polskim istnieje nazwa *woltamperometria inwersyjna* jako odpowiednik zapożyczonego z języka angielskiego, powszechne używanego terminu *woltamperometria strippingowa*. W rozdziale 1.2 autorka przedstawiła znacznie bardziej szczegółowo charakterystykę układu trójelektrodowego stosowanego w pomiarach woltamperometrycznych, zwracając szczególną uwagę na elektrody błonkowe. Prosiłbym jednak o wyjaśnienie, co oznacza sformułowanie: "*Na takiej elektrodzie zachodzi nagromadzanie analitu, a jej ograniczona powierzchnia zapewnia, że mierzone prądy są niewielkie a ilość redukowanej substancji tak mała...*" (str. 12). Czy problem dotyczy tylko redukcji? W tej części pracy pojawia się jeszcze kilka innych, mało ścisłych sformułowań: „*Elektrody rtęciowe charakteryzują się...dobrą odtwarzalnością sygnału*” (str. 13), „*Elektroda HMDE jest najlepiej odtwarzalną elektrodą...*” (str. 13), „*Główną wadą wszystkich elektrod rtęciowych jest ich duża toksyczność*” (str. 13). Podobne sformułowania znalazłem na str. 27:

„Podsumowując można stwierdzić, że zastępując toksyczne elektrody rtęciowe nietoksycznymi elektrodami błonkowymi...”

„Umożliwia to analizę śladowych zawartości jonów Ga(III) w różnych matrycach z wykorzystaniem elektrod bardziej przyjaznych dla środowiska laboratoryjnego”

„W przeciwieństwie do elektrod rtęciowych mogą być stosowane (elektrody stałe) nie tylko w zakresie potencjałów ujemnych, ale także dodatnich, gdzie utleniają obecny w roztworze depolaryzator” (str. 13),

„Mikroelektrody stosowane w woltamperometrii stripingowej jako elektrody pracujące to elektrody, których co najmniej jeden rozmiar wynosi poniżej 25µm. Ich zaletami jest możliwość pomiaru próbek o bardzo małej objętości...” (str. 16).

- Rozdział 1.2 zawiera również informacje na temat układu elektrodowego stosowanego w badaniach. Doktorantka nie podaje jaki roztwór zastosowano do napełniania chlorosrebrowej elektrody odniesienia. Jest to istotne ze względu na wartości mierzonych potencjałów. Mam również wątpliwości co do sposobu rozmieszczenia elektrod zamieszczonych na Rys. 2 (str.17).
- Według recenzenta nie powinno się traktować prac własnych jako danych literaturowych, szczególnie przed omówieniem wyników, np. na str. 14 czytamy: „...procedury badawcze opracowane z ich użyciem są coraz częściej opisywane w literaturze [9,D2,D3,D5-D7]”, a rozdział kończy zdanie „Znakomite właściwości analityczne pozwoliły na wykorzystanie tej elektrody w wielu pracach badawczych opisywanych w literaturze [D1,D4,13,14]” (str.14).
- W rozdziale 2 Doktorantka omówiła występowanie, toksyczność i zastosowanie indu, galu i tytanu. Nie znalazłem w nim podstawowych informacji na temat stopni utlenienia charakterystycznych dla jonów tych metali oraz ich właściwości elektrochemicznych, potencjałów redoks. Dane takie wiążą się ściśle z tematyką badawczą autorki.
- W omawianych kolejno procedurach oznaczania In(III), Ga(III) i Ti(IV) niepotrzebnie połączono dane literaturowe i wyniki własne. Lepszym rozwiązaniem byłoby omówienie najpierw informacji zaczerpniętych z literatury, a na ich tle własnych osiągnięć z wykazaniem ich zalet. Nie powinno się to ograniczać tylko do porównania parametrów analitycznych zamieszczonych w Tabelach 1 – 3.
- Pewien niedosyt pozostawia lektura opisu procedur własnych Doktorantki. Nie zawierają one tak istotnych danych jak rodzaj elektrolitu podstawowego, pH roztworów, techniki rejestracji krzywych woltamperometrycznych i jej parametrów, odtleniania roztworów, uzasadnienia wyboru czynnika kompleksującego, jego stężenia i rodzaju elektrody pracującej. Autorka nie podała np. informacji, że pH buforu octanowego jest strategicznie ważnym czynnikiem wpływającym na tworzenie się połączenia kompleksowego indu(III) z kupferronem [D4]. Trudno doszukać się informacji, jaki proces: redukcja, utlenianie czy desorpcja następował w trakcie rejestracji sygnału analitycznego. Nie znalazłem też ważnego określenia *katodowa adsorpcyjna woltamperometria stripingowa*. Dopiero szczegółowa analiza oryginalnych tekstów prac pozwoliła w pełni docenić dorobek naukowy doktorantki.
- W tekście rozprawy Doktorantka pominęła bardzo istotne zagadnienie wpływu jonów towarzyszących na sygnały analityczne pochodzące od analitów. Informacje takie można

znaleźć w oryginalnych pracach, np. z publikacji [D1] dowiedziałem się, że 100-krotny nadmiar jonów As(III), Mo(VI) i Pt(II) powoduje całkowity zanik pików redukcji Ti(IV), a 100-krotny nadmiar jonów Mg(II) obniża jego prąd pikowy do około 75%. Podobnego typu opis znajduje się w pracach [D5,D6].

- Doktorantka powinna podać sposób oszacowania wartości granic wykrywalności oraz wyjaśnić dlaczego podawane są one z różną liczbą cyfr znaczących, np. w Tab.1 ([D4] i [D5]), w Tab. 2 ([D2] i [D3]).
- W kilku przypadkach autorka rozprawy doktorskiej posługuje się przestarzałą lub nieściłą nomenklaturą związków chemicznych, np. na str. 19: azotan galu, na str. 20: dwutlenek tytanu, czterochlorek tytanu, trójtlenek tytanu.

Pomimo tych kilku krytycznych uwag, pracę Pani mgr Joanny Wasąg oceniam bardzo wysoko biorąc pod uwagę przede wszystkim ilość i jakość wyników przydatnych do rozwiązywania problemów analitycznych. Wnoszą one istotny wkład do rozwoju elektroanalizy chemicznej i z pewnością znajdą zastosowanie w pracach związanych z oznaczaniem śladowych ilości jonów metali.

Podsumowanie

Stwierdzam, że przedstawiona mi do oceny praca doktorska Pani mgr Joanny Wasąg spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim określone w ustawie z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. Nr 65, poz. 595). W związku z tym zwracam się do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie z wnioskiem o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie Pani mgr Joanny Wasąg do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Biorąc jednocześnie pod uwagę znaczny dorobek naukowy doktorantki w postaci siedmiu publikacji z bazy JCR, zawierający istotne elementy nowości naukowej wnioskuję o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pani mgr Joanny Wasąg stosowną nagrodą.

