

Olsztyn, 21.08.2018 r.

Dr hab. Stanisława Koronkiewicz  
Katedra Chemii  
Wydział Kształtowania Środowiska i Rolnictwa  
Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie  
Pl. Łódzki 4, 10-727 Olsztyn  
tel. (89) 523-41-37  
email: stankor@uwm.edu.pl

### Recenzja

rozprawy doktorskiej **mgr Justyny Pałuch** zatytułowanej „*Opracowanie metod analizy dwuskładnikowej z wykorzystaniem technik przepływowych*” wykonanej w Zakładzie Chemii Analitycznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego

Przedstawiona do recenzji praca dotyczy opracowania nowatorskich metod analizy wieloskładnikowej realizowanych w warunkach przepływowych. Techniki przepływowe, rozwijane od lat 70-tych XX wieku, są nadal atrakcyjnym narzędziem w wielu obszarach analizy chemicznej, w szczególności w analizach rutynowych. Opracowane metody miały wpisywać się w reguły, które współczesna chemia nazywa „Zieloną Chemią Analityczną”. Zasadniczym celem pracy było opracowanie prostych i szybkich metod analizy dwuskładnikowej realizowanej w układach przepływowych z detekcją spektrofotometryczną. W ramach pracy zaprojektowano i skonstruowano odpowiednie systemy przepływowe dedykowane do konkretnych oznaczeń oraz przetestowano odpowiednie strategie kalibracyjne. Konfiguracje i sposób pracy układów przepływowych miało cechować niewielkie zużycie próbki i odczynników, krótki czas potrzebny na wykonanie pojedynczej analizy, łatwość obsługi układu pomiarowego przy uzyskaniu jak najlepszych parametrów analitycznych. W moim mniemaniu cel ten został w pełni zrealizowany.

Swoją pracę doktorską mgr Justyna Pałuch przygotowywała pod opieką naukową Pani dr hab. Joanny Kozak pełniącej rolę promotora oraz Pana dr Marcina Wieczorka występującego w roli promotora pomocniczego. Obydwoje promotorzy są z tej chwili rozpoznawalnymi i cenionymi zarówno w Polsce, jak i na świecie specjalistami w dziedzinie analizy przepływowej, ze szczególnym uwzględnieniem analizy wieloskładnikowej w układach przepływowych.

Przedstawiona do recenzji praca jest spójna tematycznie a wyniki badań będące podstawą pracy doktorskiej zostały opublikowane w czołowych czasopismach związanych z chemią

analityczną i znajdujących się w bazie *Journal Citation Reports* (Talanta, Analytical Letters). Świadczy to nowatorskim charakterze prowadzonych badań i wysokim poziomie naukowym. Rozprawa doktorska zredagowana została w języku polskim i obejmuje w sumie 163 strony tekstu, wliczając w to m.in. bardzo obszerny przegląd literatury (aż 224 pozycje).

Do rozprawy dołączony został spis wszystkich prac naukowych doktorantki, na który składa się 5 publikacji (sumaryczny  $IF_{2017}=18,182$ ), 2 rozdziały w książkach, liczne wystąpienia na konferencjach, głównie międzynarodowych (w sumie 11 ustnych wystąpień oraz współautorstwo 12 plakatów lub ustnych referatów) oraz dwa kilkumiesięczne staże odbyte w renomowanych laboratoriach w Portugalii i Hiszpanii zajmujących się analizą przepływową. Na uwagę zasługuje fakt, że znacząca większość tego dorobku związana jest bezpośrednio z tematem pracy doktorskiej, a w dwóch publikacjach mgr J. Paluch występuje jako pierwszy autor.

Układ pracy jest typowy. Na początku praca zawiera krótkie wprowadzenie. Następne 33 strony to staranne omówienie aktualnego stanu wiedzy związanego z prowadzonymi przez doktorantkę badaniami naukowymi. Poszczególne rozdziały są napisane z dużą znajomością tematu i w sposób przejrzysty. Znalazły się tu wszystkie niezbędne do zrozumienia tematu informacje. Niemniej, zapoznając się z tą częścią rozprawy czułam niewielki dyskomfort. Generalnie cała praca, nie tylko część literaturowa, jest bardzo uboga w rysunki. Uważam, że większa ich ilość znacznie ułatwiłaby czytelnikowi zrozumienie opisywanych treści. W tym celu dodano przecież m.in. wykaz akronimów stosowanych w pracy oraz spis tabel i rysunków.

Treść sześciu pierwszych, wspomnianych powyżej rozdziałów, które można by nazwać „częścią literaturową” jest spójna z częścią, którą doktorantka nazwała „BADANIA WŁASNE” (w sumie 86 stron). Jeśli chodzi o stronę instrumentalną pracy, to w badaniach wykorzystywano niemal głównie sekwencyjną analizę wstrzykową (SIA) z różnymi modyfikacjami. I tu mała dygresja: technika ta przez doktorantkę nazywana jest, nie zawsze konsekwentnie, „analizą wstrzykowo-sekwencyjną” lub „wstrzykową analizą sekwencyjną”, co w polskiej nomenklaturze nie jest raczej przyjęte.

Opisywane badania dotyczyły trzech metod/sposobów realizacji analizy dwuskładnikowej:

1. wykorzystania różnych modyfikacji układów przepływowych (rozdz. 3), przy czym w części doświadczalnej ograniczono się jedynie do wykorzystania modułu do ekstrakcji SPE wykorzystującego żywicę chelatującą Chelex 100® (rozdz. 9);
2. wykorzystania informacji związanych z różnymi parametrami pojedynczego, „złożonego” sygnału oraz kalibracji dwuskładnikowej (rozdz. 4 i 10);

3. wykorzystania odpowiedniej strategii kalibracyjnej w badaniach specjacyjnych, przy czym w części doświadczalnej pracy zastosowano nowatorskie podejście wykorzystania w jednej procedurze kalibracyjnej dwóch metod kalibracji: ekstrapolacyjnej i interpolacyjnej (rozdz. 5 i 11).

Przy jednoczesnym, dwuskładnikowym oznaczaniu cynku i miedzi oraz wapnia i magnezu wykorzystano następujące reakcje:

- Zn/Cu - oznaczenie bazowało na reakcji z 1-(2-pyridylazo)-2-naftolem (PAN);
- Ca/Mg - oznaczenie bazowało na reakcji z kalmagitem i EDTA w środowisku buforu amonowego.

Ponadto pracowano metody specjacyjnego oznaczania żelaza i chromu:

- Fe(II)/Fe(III) - podstawą oznaczenia była reakcja z 1,10-fenantroliną i kwasem 5-sulfosalicylowym;
- Cr(III)/Cr(VI) - podstawą oznaczenia była reakcja z 1,5-difenylokarbazydem.

Dokonano starannej optymalizacji warunków oznaczania zarówno od strony instrumentalnej jak i chemicznej. Zwieńczeniem badań było przeprowadzenie walidacji opracowanych procedur. Wykonano to w sposób wiarygodny i rzetelny. Dla wszystkich opracowanych metod wyznaczano podstawowe parametry analityczne takie jak zakres liniowości, granica wykrywalności i oznaczalności oraz precyzja i dokładność. Dokonano oceny efektów interferencyjnych. Co ważne, praca zawiera szczegółowy opis weryfikacji wiarygodności każdej z opracowanych metod na podstawie oznaczeń w próbkach syntetycznych i w certyfikowanych materiałach odniesienia. Potwierdzono też możliwości zastosowania opracowanych metod na przykładach oznaczeń analitów w różnego rodzaju próbkach naturalnych (m.in. woda deszczowa, woda ze studni głębinowych, butelkowana woda mineralna, odcieki glebowe, ścieki przemysłowe). Wszystkie wyniki badań przedstawione zostały w sposób systematyczny, zaś każdy z trzech rozdziałów opisujących nowo opracowane metody (rozdz. 9, 10 i 11) kończy się wnikliwą dyskusją i szczegółowym omówieniem charakterystyki opracowanych metod, ich zalet, ale też i mankamentów. Przeprowadzone dyskusje wyników świadczą o dojrzałości naukowej doktorantki. Jedyną uwagą jaką można by mieć na tym etapie, to brak dokładniejszego porównania parametrów opracowanych metod z podobnymi metodami przepływowymi opisanymi w literaturze. Można było to zrobić np. w postaci tabel.

Język rozprawy, zarówno pod względem gramatycznym, stylistycznym jak i merytorycznym jest bardzo dobry, nie licząc drobnych potknięć. Błędy edycyjne i literowe są bardzo nieliczne, co świadczy o dużej staranności w przygotowaniu omawianej rozprawy.

Ogólne uwagi krytyczne, niejasności i nasuwające się pytania związane z pracą są następujące:

1. Przy cytowaniu literatury doktorantka czasem nie powołuje się na tekst źródłowy, a na pracę przeglądową. W taki sposób w rozdz. 2 kilkakrotnie cytowany jest na przykład odnośnik [6].
2. Na rysunkach przedstawiających schematy układów przepływowych (rys. 9.1, rys. 10.2, rys. 11.2 i rys. 11.3) oraz w tekście pracy odpływ z systemu przepływowego opisywany jest jako „odpady”, co niesłusznie sugeruje, że substancje opuszczające układ przepływowy były w fazie stałej.
3. W pracy wykorzystywana była próbka referencyjna w postaci certyfikowanego materiału odniesienia (CRM) o symbolu ES-H-2. Jest to próbka wody podziemnej (ang. groundwater sample). W pracy w kilku miejscach ta sama próbka nazywana jest jako „woda głębinowa”, „woda gruntowa” lub „woda podziemna.” Nazwy te nie mogą być jednak traktowane jako synonimy.
4. Moje wątpliwości budzą informacje zawarte pod tabelą 10.11 (str. 99). Dlaczego na podstawie wartości „przedziału ufności” dyskutowana jest tylko precyzja metody? Dlaczego wyniki z tej tabeli (i podobnych zestawień wyników w całej pracy) nie są dyskutowane w kontekście dokładności metody?
5. Niejasne dla mnie jest określenie „próbki syntetyczne”. Czym różniły się one od roztworów wzorcowych? Jaki dokładnie był skład tych próbek? Czy zawierały one jakąś matrycę?
6. Czy w celu weryfikacji dokładności opracowanych metod sprawdzany był odzysk znanej ilości analitu dodanego do próbki badanej? Nie wydaje się to konieczne z uwagi na wykorzystanie w tym celu przez doktorantkę certyfikowanych materiałów odniesienia oraz porównywanie wyników z wynikami metod uznanych za wiarygodne, referencyjne. Niemniej, certyfikowane materiały odniesienia charakteryzowały się czasami inną matrycą niż wykorzystywane w badaniach próbki rzeczywiste. Sprawdzenie odzysku metody dostarczyłoby dodatkowych informacji.
7. Tak jak już wcześniej wspomniałam, w pracy brak jest systematycznego zestawienia parametrów analitycznych opracowanych metod. Można byłoby to zrobić np. w postaci tabel, które umożliwiłyby jednocześnie porównanie nowo opracowanych

metod z metodami już wcześniej opisanymi w literaturze. Liczę na to, że doktorantka uzupełni te informacje w trakcie obrony pracy.

8. Dlaczego do opracowywania nowych metod analitycznych, spośród wielu w tej chwili istniejących technik przepływowych, zdecydowano się na sekwencyjną analizę wstrzykową (SIA) oraz układ typu *Lab-in-syringe*? Jakie są zalety i wady tego typu układów przepływowych?

Powyzsze uwagi i wątpliwości w żaden sposób nie umniejszają mojej oceny całokształtu rozprawy, którą uważam za bardzo wartościową i oceniam bardzo wysoko. Chcę podkreślić też duży nakład pracy eksperymentalnej doktorantki.

W podsumowaniu stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa jest oryginalnym rozwiązaniem problemu naukowego związanego z analizą wieloskładnikową, co stanowi bardzo interesujący wkład w rozwój nowoczesnej chemii analitycznej. Pani mgr Justyna Paluch wykazała się dużą wiedzą teoretyczną w zakresie prowadzonych badań oraz umiejętnościami samodzielnego prowadzenia pracy badawczej na wysokim poziomie. Oceniając pozytywnie recenzowaną pracę stwierdzam, że spełnia ona zarówno ustawowe (art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2003 r., nr 65 poz. 595 z późniejszymi zmianami)) jak i zwyczajowe wymagania stawiane pacom doktorskim. W związku z tym wnoszę o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie mgr Justyny Paluch do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie, uwzględniając wyróżniający się dorobek publikacyjny doktorantki bezpośrednio związany z tematem rozprawy doktorskiej (4 publikacje o sumarycznym  $IF_{2017}=13,938$ ) oraz wysoką jakość tej rozprawy, wnioskuję o wyróżnienie pracy.

Stanisława  
Kowalczyk