



**Prof. dr hab. Krystyna Pyrzyńska**  
Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii  
Pracownia Chromatografii i Analityki Środowiska  
Pasteura 1, 02-093 Warszawa, e-mail: kryspryz@chem.uw.edu.pl



Warszawa, 7.08.2018

## **RECENZJA**

**rozprawy doktorskiej mgr Justyny Paluch**  
**pt. „Opracowanie metod analizy dwuskładnikowej z wykorzystaniem**  
**technik przepływowych”**

Procedury analityczne opracowane w metodologii analizy przepływowej stwarzają możliwość wykonania analizy w sposób bardziej ekonomiczny w sensie nakładu pracy i czasu, zużycia stosunkowo niewielkiej ilości odczynników i analizowanego materiału, z maksymalnie dużą wiarygodnością i powtarzalnością uzyskanych wyników oraz minimalizują możliwość kontaminacji próbki. Odpowiednie modyfikacje w konfiguracji układu przepływowego, a także nowe podejścia do wyznaczania stężenia analitów w próbce umożliwiają jednoczesne oznaczanie kilku analitów w badanej próbce, a więc i prowadzenia analizy specjacyjnej. Tę tematykę podjęła w swojej rozprawie doktorskiej mgr Justyna Paluch. Głównym celem rozprawy, której promotorem jest dr hab. Joanna Kozak, a promotorem pomocniczym dr Marcin Wieczorek, było opracowanie stosunkowo szybkich metod analizy dwuskładnikowej z detekcją spektrofotometryczną z zastosowaniem metodologii analizy przepływowej. Zaproponowane metody łączą proste systemy przepływowe z trzema 'oryginalnymi' rozwiązaniami co do interpretacji rejestrowanych sygnałów analitycznych oraz sposobu oznaczania. Przedstawiona do recenzji rozprawa znajduje się w nurcie bieżących zagadnień badawczych w chemii analitycznej i jest kontynuacją prac naukowych realizowanych w Zespole Analitycznych Technik Przepływowych Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego.

Wprowadzenie literaturowe rozprawy poświęcone jest głównie przedstawieniu możliwości wykorzystania systemów przepływowych w analizie wieloskładnikowej. Omówione zostały układy wykorzystujące modyfikacje składu próbki z zastosowaniem ekstrakcji rozpuszczalnikowej, ekstrakcji do fazy stałej oraz rozdzielania z użyciem różnego rodzaju membran. Pozwala to na znaczne zwiększenie czułości i selektywności prowadzonych oznaczeń. Dużo uwagi poświęcono przedstawieniu możliwości wykorzystania do celów analizy dwuskładnikowej różnych parametrów rejestrowanego w układzie sygnału, oraz metodom kalibracji w analizie dwuskładnikowej. Autorka przedstawiła także dane literaturowe dotyczące zastosowania metod przepływowych do oznaczania tych par analitów, które były przedmiotem jej badań.

W części eksperymentalnej rozprawy Autorka zaproponowała jako pierwszą spektrofotometryczną metodę jednoczesnego oznaczania jonów miedzi i cynku w postaci ich kompleksu z 1-(2-pirydylazo)-2-naftolem. Zastosowanie procedury ekstrakcji do fazy stałej realizowanej w systemie *in-line* pozwoliło na rejestrację sygnału dla Zn(II), podczas gdy jony Cu(II) zostały zatrzymane na złożu wymiennicza chelatującego Chelex 100. Zawartość jonów miedzi oznaczona na podstawie różnicy sygnału analitycznego odpowiadającego sumie sygnałów obu analitów oraz sygnału otrzymanego dla Zn(II). Bardzo starannie ustalono optymalne parametry doświadczalne wykorzystywanej reakcji oraz oceniono wpływ obecności innych jonów metali jako potencjalnych interferentów. Zaproponowaną procedurę sprawdzono oznaczając zawartość jonów miedzi i cynku w certyfikowanym materiale odniesienia oraz wykorzystano do analizy próbek wody deszczowej i próbek odcieków glebowych. Zaproponowana metoda charakteryzuje się bardzo niskimi wartościami granic oznaczalności dla obu analitów, nawet bez ich wstępnego etapu zateżania, w porównaniu do metod opisanych w literaturze. Ale tutaj brakowało mi szerszego porównania i ewentualnego podkreślenia zalet opracowanej procedury – zwłaszcza, że z tabeli 6.1. przedstawionej w części literaturowej rozprawy nie można się dowiedzieć reakcje z jakimi odczynnikami były podstawą oznaczenia czy jaka była konfiguracja układu przepływowego.

Drugim nowatorskim rozwiązaniem zaproponowanym w rozprawie pozwalającym na oznaczanie dwóch analitów w pojedynczej procedurze analitycznej było wykorzystanie różnych parametrów pojedynczego złożonego sygnału, rejestrowanego w układzie przepływowym oraz kalibracji dwuskładnikowej. W celu przeprowadzenia procedury

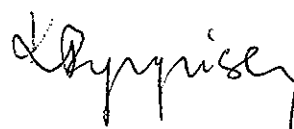
oznaczania zawartości Fe(II) i Fe(III), w pierwszym etapie anality przeprowadzano w związku kompleksowe odpowiednio z 1,10-fenantroliną i z kwasem 5-sulfosalicylowym, a następnie do układu wprowadzony był roztwór EDTA, który tworzył trwalszy bezbarwny kompleks tylko z jonami Fe(III). Wartości absorbancji mierzone w odpowiednich miejscach obserwowanego sygnału analitycznego, a odpowiadające poszczególnym strefom segmentu roztworu w zastosowanym układzie wstrzykowo-sekwencyjnym, dały możliwość prowadzenia analizy specjacyjnej jonów żelaza. Podobny układ zaproponowano do jednoczesnego oznaczania jonów wapnia i magnezu wykorzystując ich kompleksy z kalmagitem oraz wypieranie tego ligandu jedynie z kompleksu z Ca(II). W tej drugiej metodzie, oprócz wartości absorbancji mierzonej w różnych charakterystycznych częściach sygnału przepływowego, zostały wykorzystane także inne oryginalne parametry, jak szerokość pików czy pole powierzchni pików. Bardzo starannie wyznaczono parametry doświadczalne rejestrowania złożonego sygnału analitycznego dla obu metod, przeprowadzono ich weryfikację na podstawie oznaczania analitów w próbkach syntetycznych oraz – w przypadku oznaczania Ca(II) i Mg(II) – także w certyfikowanym materiale odniesienia, a następnie wykorzystano do analizy próbek wód głębinowych, mineralnych i źródłanych. Jestem ciekawa opinii Doktorantki czy zaproponowana metoda analizy specjacyjnej żelaza może być wykorzystana także do próbek o bardziej złożonej matrycy, np. wina.

Trzecia zaproponowana metoda analizy dwuskładnikowej, a zarazem specjacyjnej, oparta została na jednoczesnym wykorzystaniu dwóch metod kalibracyjnych (ekstrapolacyjnej przy użyciu metody dodatków wzorców oraz metody interpolacyjnej po przeprowadzeniu reakcji redukcji lub utleniania jednej z form specjacyjnych). Zaproponowane podejście kalibracyjne zostało zweryfikowane na podstawie oznaczania Fe(III) i Fe(II) oraz Cr(III) i Cr(VI). Podobnie jak w poprzednich metodach, sprawdzono szereg parametrów doświadczalnych w celu uzyskania największej wartości sygnału analitycznego oraz precyzji oznaczeń. Moim zdaniem uzyskane parametry analityczne metody do oznaczania obu form żelaza, przedstawione na str. 113, powinny być porównane i przedyskutowane z tymi uzyskanymi także dla analizy specjacyjnej żelaza, ale metodą analizy dwuskładnikowej na podstawie parametrów rejestrowanego sygnału (str. 89).

W podsumowaniu chcę podkreślić, że przedstawiona do oceny rozprawa doktorska zawiera bardzo obszerny materiał doświadczalny, a Doktorantka wykazała się dużą

pomysłowością w konstruowaniu odpowiednich układów przepływowych oraz dociekliwością w opracowaniu tak dużego zbioru uzyskanych wyników.. Praca jest napisana ładnym językiem i została przygotowana starannie pod względem edytorskim. Uzyskane wyniki zostały zawarte w 4 publikacjach w czasopismach o zasięgu międzynarodowym i wysokim współczynniku oddziaływania (sumaryczny IF = 13,938), a także prezentowane na kilku konferencjach naukowych. Doktorantka jest także współautorką 2 publikacji przeglądowych w monografiach.

Uważam, że przedstawiona do recenzji praca mgr Justyny Paluch w pełni spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim, które zostały określone w art. 13 Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym z dnia 14 marca 2013 roku wraz z późniejszymi zmianami. Wnoszę więc do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego o dopuszczenie Jej do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Biorąc pod uwagę szeroki zakres pracy, dużą liczbę wyników, nowatorskie rozwiązania umożliwiające realizację, analizy dwuskładnikowej, w tym także analizy specjacyjnej, przeprowadzenie walidacji tych metod, a także inteligentne wnioskowanie - wnoszę również o wyróżnienie rozprawy.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'D. Byrnieley'.