

Prof. dr hab. Danuta Barańkiewicz  
Wydział Chemii  
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza  
ul. Grunwaldzka 6  
60-780 Poznań  
Tel.: 0618291270  
e-mail: [danutaba@amu.edu.pl](mailto:danutaba@amu.edu.pl)

Poznań, 7. 05. 2012

**Recenzja pracy doktorskiej mgr Marty Pakieły pt.: „Wprowadzanie proszków do plazmy indukcyjnie sprzężonej w układzie ICP MS przy pomocy ablacji laserowej”.**

Rozprawa doktorska mgr Marty Pakieły powstała w oparciu o badania przeprowadzone przez Doktorantkę w Pracowni Teoretycznych Podstaw Chemii Analitycznej, Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Promotorem rozprawy jest Pani prof. dr hab. Ewa Bulska. Temat pracy wpisuje się w zagadnienia, którymi zespół Pani Profesor zajmuje się od dłuższego czasu. Dzięki temu wcześniej zdobytemu doświadczeniu, można było podjąć się badań trudnego i skomplikowanego zagadnienia, jakim jest wprowadzanie materiałów proszkowych do plazmy sprzężonej indukcyjnie w układzie ICP MS przy zastosowaniu ablacji laserowej. Podstawowym zadaniem Doktorantki było opracowanie procedury ilościowego oznaczania zawartości wybranych pierwiastków w materiałach proszkowych. Niezmiernie istotnymi etapami procedury analitycznej były właściwe unieruchamianie materiałów proszkowych oraz kalibracja układu pomiarowego.

Bezpośrednie oznaczanie pierwiastków w próbkach stałych oferuje analitykowi skrócenie czasu analizy, podwyższenie czułości oznaczania, eliminację strat analitu, uniknięcie stosowania żrących i toksycznych odczynników oraz bezpośrednie przeniesienie próbki do plazmy, szczególnie ważne w przypadku ciał stałych zawierających krzemiany (osady denne, gleby). Z wymienionych wyżej powodów opracowanie nowych i szybkich metod bezpośredniego oznaczania pierwiastków w stałych próbkach jest uzasadnione i potrzebne.

Praca ma tradycyjny układ i składa się z Wstępu, Części teoretycznej, Celu pracy, Części eksperymentalnej, Podsumowania i Bibliografii (201 prawidłowo wybranych pozycji). Praca zawarta jest na 122 stronach, w tym Autorka dołączyła do pracy Curriculum Vitae, spis dorobku naukowego w postaci publikacji i udziałów w konferencjach.

We wstępie nakreślone zostały uwarunkowania, które legły u źródeł tej pracy, a więc wykluczenie konieczności stosowania czasochłonnych i grożących zanieczyszczeniem procedur przygotowania próbki a przede wszystkim trudności z ilościowym przeprowadzeniem składników analizowanych próbek do roztworu, będącym istotnym źródłem błędów przed instrumentalnym oznaczaniem analitów. Sformułowany został cel pracy tzn. opracowanie i optymalizacja procedur analitycznych, które zapewnią właściwe unieruchamianie materiałów proszkowych oraz strategii ilościowego oznaczania wybranych pierwiastków w materiałach proszkowych przed ich oznaczaniem techniką ablacji laserowej ICP MS.

W dalszym ciągu Autorka podaje krótką charakterystykę certyfikowanych materiałów odniesienia dostępnych w formie pyłu tj.: osad rzeczny RM 8704, gleba wzbogacona osadem ściekowym BCR 143R oraz osad ściekowy BCR 144R, które po uprzednim unieruchomieniu są analizowane na zawartość pierwiastków.

W części teoretycznej omówiona została zaawansowana technika analityczna ablacja laserowa w połączeniu ze spektrometrią mas z plazmą sprzężoną indukcyjnie, LA ICP MS. Przedyskutowano zalety bezpośredniego próbkowania ciała stałego przy użyciu skupionej wiązki laserowej, działanie lasera i jego zastosowanie.

W dalszej części Doktorantka omawia oddziaływanie promieniowania laserowego z powierzchnią ciała stałego, a także niezmiernie istotne parametry wiązki laserowej: energia wiązki, częstotliwość, średnicę wiązki, szybkość przesuwania wiązki oraz liczbę impulsów laserowych. Bardzo dobrze przedstawione zostały na rysunku zjawiska towarzyszące procesowi ablacji wywołane pulsem laserowym krótkim i ultrakrótkim. Pozwala to na zauważenie podstawowych różnic między systemami wyposażonymi w lasery emitujące krótkie i ultra-krótkie pulsy.

Obszernie przedyskutowana jest spektrometria mas z plazmą sprzężoną indukcyjnie zarówno źródło jonów jak i etap rozdzielania jonów i ich detekcja.

W dalszej części Autorka omawia możliwości i ograniczenia metody LA ICP MS wskazując najważniejsze problemy wymagające rozwiązania, czyli zjawisko frakcjonowania, dostępność wzorców oraz interferencje fizyczne i spektralne. Te problemy omawiane są w następnych dwóch rozdziałach recenzowanej dysertacji dotyczących kalibracji procedury analitycznej oraz badaniu próbek rozdrobionych. Wysoko oceniam treści zawarte w tych rozdziałach, to

w pełni dojrzałe studium uzasadniające konieczność badań przeprowadzonych w części eksperymentalnej.

Ogólnie biorąc część teoretyczna jest na wysokim poziomie. Doktorantka demonstruje w niej dobrą znajomość obszernej literatury przedmiotu a jednocześnie nie ogranicza się do biernego zrelacjonowania wyników prac innych autorów, ale niejednokrotnie zajmuje krytyczne stanowisko wobec tych wyników, w oparciu o własne przemyślenia i doświadczenie analityczne.

W części eksperymentalnej mgr Marta Pakieła w bardzo logiczny i systematyczny sposób przedstawiła i przeanalizowała badania dotyczące procedur unieruchamiania próbek rozdrobionych oraz ilościowe oznaczanie wybranych pierwiastków.

Autorka opracowała dwie strategie przygotowania proszków do badań przed oznaczeniem techniką LA ICP MS. Do badań wykorzystane były certyfikowane materiały odniesienia występujące w rzeczywistości w formie pyłu tj.: osad rzeczny RM 8704, gleba wzbogacona osadem ściekowym BCR 143R oraz osad ściekowy BCR 144R.

Pierwsza opracowana procedura dotyczyła unieruchamiania proszków wykorzystując w tym celu membrany z polichlorku winylu i plasyfikatora, rozpuszczonych w tetrahydrofuranie jako substancji wiążącej. Ta procedura unieruchamiania pozwoliła na otrzymanie trwałej, odtwarzalnej i jednorodnej tabletki. Tabletka była wytrzymała na działanie wysokoenergetycznej wiązki lasera a sygnały rejestrowane podczas ablacji były stabilne. Wykonano wykresy kalibracyjne jedno- i wielopunktowe stosując wspomniane wyżej certyfikowane materiały odniesienia jako wzorce zewnętrzne. Ślepą próbkę stanowiła membrana z polichlorku winylu bez dodatku certyfikowanego materiału odniesienia, a trzy membrany o wzrastającej zawartości certyfikowanego materiału odniesienia stanowiły wzorce. Otrzymane wyniki podczas kalibracji nie są zadowalające. Nie otrzymano proporcjonalnej zależności między intensywnością sygnału analitycznego w przyrządzie pomiarowym ICP MS a stężeniem danego pierwiastka. Niezależnie od ilości certyfikowanego materiału odniesienia w tabletkce otrzymywano intensywność sygnału analitycznego na podobnym poziomie. Nasuwają się następujące pytania: 1) czy Autorka do kalibracji stosowała także jako ślepą próbkę, membranę z jednakową zawartością certyfikowanego materiału odniesienia jak w przygotowanych wzorcach, do których dodano przed przygotowaniem tabletki odpowiednie ilości wzorca wodnego (kalibracja z dodatkiem wzorca)?; 2) czy Doktorantka przygotowywała tabletki sprasowane hydraulicznie bez dodatku substancji wiążącej?

Ciekawym rozwiązaniem związanym z unieruchomieniem materiałów proszkowych było zastosowanie tlenku cynku w połączeniu z 2-metoksy-4-(2-propenylo)fenolem. Stosując taki sposób unieruchamiania otrzymano jednorodne, wytrzymałe na działanie wysokoenergetycznej wiązki laserowej odtwarzalne tabletki. Zmierząc do celu, czyli ilościowego oznaczania pierwiastków w materiałach proszkowych, przeprowadzono szereg eksperymentów związanych z kalibracją układu pomiarowego. Aby zrealizować do wyzwania naniesiono niewielkie ilości wzorca o znanym stężeniu analitów na powierzchnię uprzednio przygotowanych tabletek z tlenku cynku i eugenolu. Przygotowane wzorce poddano analizie LA ICP MS. Nie uzyskano dla większości analizowanych pierwiastków zadowalającego przebiegu zależności kalibracyjnej. Podobne efekty uzyskano dla tabletek, w których roztwory wzorcowe pierwiastków były mieszane z tlenkiem cynku i następnie połączone zostały z eugenolem. Sygnały analityczne były trudne do odtworzenia a względne odchylenia standardowe przekraczały 20%.

Doktorantka podjęła kolejną próbę unieruchomienia materiałów proszkowych wykorzystując wzorce przygotowane na bazie certyfikowanego materiału odniesienia w formie pyłów. Uzyskane tabletki były jednorodne, odporne na działanie wysokoenergetycznej wiązki laserowej, a rejestrowane sygnały charakteryzowały się RSD poniżej 20%. Przeprowadzono kalibrację i uzyskano wykresy kalibracyjne dla sześciu pierwiastków ( $^{51}\text{V}$ ,  $^{53}\text{Cr}$ ,  $^{55}\text{Mn}$ ,  $^{59}\text{Co}$ ,  $^{137}\text{Ba}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ ), a współczynnik korelacji  $R^2$  był powyżej 0,9. Autorka poprawnie poprowadziła dalsze badania związane z optymalizacją układu pomiarowego opracowując nowatorską metodę bezpośredniego oznaczania pierwiastków w materiałach proszkowych ze wstępnym unieruchomieniem ich w ZnO i eugenolu z następnym oznaczaniem techniką LA ICP MS. Zastosowanie wzorców kalibracyjnych przygotowanych z proszkowych certyfikowanych materiałów odniesienia umożliwiło uzyskanie liniowej zależności i szybką kalibrację układu pomiarowego. Przyjęte podejście metodyczne było w pełni poprawne, a narzucony schemat postępowania analitycznego doprowadził do uzyskania wiarygodnych wyników.

Część doświadczalną pracy kończy trzystronicowy rozdział „Podsumowanie”, w którym zostały omówione wnioski wynikające z przeprowadzonych badań.

Praca jest napisana poprawnym i zrozumiałym językiem, a rysunki i tabele są wykonane bardzo starannie i są czytelne. Jednak można zauważyć bardzo nieliczne usterki, które wymknęły się podczas korekty pracy.

Autorka niepoprawnie nazywa „ślepią próbkę” „ślepią próbą”.

W tekście ocenia się odchylenia standardowe (SD) i względne odchylenia standardowe (RSD) natomiast w tabeli podjęte są niepewności wyniku (U). Str. 69 i 70.

Dobrze byłoby ujednoczyć nazwę techniki ICP MS: w tytule jest „plazma indukcyjnie sprzężona”, w „Skrótach i skrótowcach w tekście” (str. 102) „spektrometria mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej” a w tekście można spotkać jeszcze inne nazwy.

Autorka stosuje certyfikowane materiały odniesienia produkcji znanych światowych firm, nie rozumiem dlaczego w wielu przypadkach w tekście stosuje nazwę materiały odniesienia (to nie to samo), str.:64, 67, 69,70, itd...)

Wspomniane wyżej usterki nie zmieniają jednak zasadniczo pozytywnej oceny recenzowanej rozprawy doktorskiej. W pracy widać ogrom często niedocenianego trudu analityka dążącego do opracowania metod nadających się do wykorzystania w pracy rutynowej, a jednocześnie w pełni wiarygodnych. Opracowana przez Doktorantkę nowatorska procedura bezpośredniego oznaczania pierwiastków techniką ablacji laserowej z ICP MS stanowi wartościowy wkład do chemii analitycznej rozwiązywania problemów metodycznych proponowaną techniką analityczną.

Doktorantka wykazała się dobrą znajomością literatury światowej i umiejętnością samodzielnego rozwiązywania skomplikowanych problemów analitycznych tzn. unieruchamianie materiałów proszkowych oraz problemy związane z analizą ilościową próbek stałych. Wyniki prac wykonanych przez Doktorantkę zostały już częściowo wprowadzone do międzynarodowego obiegu informacji naukowej. Mgr Marta Pakieła jest współautorką 3 prac naukowych: 1 opublikowana w prestiżowym czasopiśmie naukowym *Journal of Analytical Absorption Spectrometry*, oraz 2 w fachowym czasopiśmie analitycznym, gratulacje dla promotora Prof. Ewy Bulskiej oraz dla Doktorantki i Współautorów.

Uważam, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska mgr Marty Pakieły odpowiada warunkom określonym w artykule 13 ustawy z dnia 4. 03. 2003 r. i wnoszę o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.