

Prof. dr hab. Jerzy Golimowski
Uniwersytet Warszawski
Wydział Chemii
ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa
tel/fax: 022 8220211 w. 341
e-mail: golim@chem.uw.edu.pl

Warszawa, 20.04.2012 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Marty Pakieły pt. „Wprowadzanie proszków do plazmy indukcyjnie sprzężonej w układzie ICP MS przy pomocy ablacji laserowej” wykonanej w Pracowni Teoretycznych Podstaw Chemii Analitycznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego pod kierunkiem prof. dr. hab. Ewy Bulskiej

Złożone procedury przygotowania próbek stałych do badań nie są rzadkością w praktyce analitycznej. Zwykle zajmują one większość czasu przeznaczanego na prowadzenie badań. Są także przyczyną wielu błędów spowodowanych kontaminacją lub stratami analitu. Wyposażenie laboratorium w urządzenia zapobiegające temu jest kosztowne; także analitycy nie zawsze mają świadomość tych zagrożeń. Większość technik i metod analitycznych wymaga jednak przeprowadzenia próbek do roztworu i tego etapu badań nie można w tych procedurach pominąć. Marzeniem wielu analityków jest uniknięcie tego etapu. Od dość dawna znane są i stosowane metody badania próbek stałych bez konieczności przeprowadzenia ich do roztworu. Są to: rutynowo stosowana XRF, a także skaningowa mikroskopia elektronowa. Metody te nie są jednak zbyt czułe i stosowane są jedynie do oznaczania większych ilości (0.X -0,0X %) oraz do badań wstępnych. Mamy także do dyspozycji ASA z platformą, na której wprowadzane są do kuwety grafitowej maleńkie stałe próbki, a także techniki zawiesinowe. Pewne nadzieje wiązano także z abrasive voltammetry – bardzo ciekawą elektrochemiczną metodą badania próbek stałych; nie znalazła ona jednak szerszego zastosowania.

Odparowanie próbki za pomocą lasera i przeniesienie jej do palnika ICP, a następnie detekcja techniką MS otworzyło nowe możliwości badania próbek stałych bez konieczności ich roztwarzania. Ta stosunkowo nowa metoda (1985) nie jest jeszcze na tyle dopracowana, aby można ją było zastosować do ilościowych badań rutynowych, oddaje ona jednak już na tym etapie rozwoju istotne usługi w badaniu materiałów, które nie mogą być podczas badań uszkodzone – jak dzieła sztuki lub miniaturowe próbki w kryminalistyce. Prowadzone są więc w licznych laboratoriach badania nad kalibrowaniem oraz rozwiązaniami technicznymi w metodzie LA ICP MS.

Przedłożona do recenzji praca doktorska Pani Marty Pakieły jest tego przykładem.

Celem tej pracy jest opracowanie procedury unieruchamiania próbek w postaci proszków oraz warunków ilościowego oznaczania w nich niektórych pierwiastków metodą LA-ICP MS, z ograniczeniem badań do materiałów referencyjnych.

W części literaturowej Autorka wprowadza czytelnika w tematykę ablacji laserowej, charakteryzując na wstępie różne rodzaje laserów jako źródła odparowania. Omawia właściwości energetyczne laserów różniące się długością fali oraz czasem trwania pulsów. W formie tablicy zestawia zastosowania laserów w różnych dziedzinach, nie tylko w chemii. Omawia szczegółowo schemat układu pomiarowego w metodzie LA ICP MS. Dużo miejsca poświęca Autorka procesom odparowania ciał stałych w zależności od czasu trwania pulsu laserowego (nano i femtosekundowe pulsy), pokazując różne efekty oddziaływania lasera na próbkę i na jej zmiany w miejscu próbkowania. Cechy różnych układów LA w powiązaniu z ICP MS Autorka zestawia w tabeli. Następne zagadnienie to sprawa gazu nośnego i wpływu domieszek innych gazów na efektywność transportu aerozolu z komory odparowania do plazmy. Z wyczerpującego opisu wynika, jak bardzo jest to złożony problem.

Następnie Autorka omawia metodę ICP MS, zaczynając od źródła jonów - palnika ICP, na szczegółowym opisie analizatorów i detektora mas kończąc. Wiele miejsca poświęca omówieniu możliwości, oraz ograniczeniom metody LA ICP MS, wymieniając znakomitą czułość metody i możliwość analizowania próbek stałych bez ich przygotowania, ale także ograniczenia jak np. zjawisko frakcjonowania obserwowane podczas tworzenia aerozolu, czy interferencje spektralne trudne do usunięcia ze względu na ograniczoną rozdzielczość spektrometrów mas. Kalibracji procedury analitycznej (stosowania wzorców zewnętrznych, wewnętrznych, metody rozcieńczeń izotopowych) poświęcone są dalsze podrozdziały dysertacji. Część literaturową pracy zamyka rozdział o metodach unieruchamiania próbek sproszkowanych (prasowanie z dodatkiem różnego rodzaju substancji wiążących, stapianie z topnikami nieorganicznymi oraz technikę zol-żel).

Omawiając poszczególne zagadnienia, Autorka odnosi się do informacji literaturowych. Spis literatury zawiera ok. 200 pozycji, w przeważającej liczbie prac oryginalnych związanych z tematem rozprawy.

Ta część pracy napisana jest poprawnie, bardzo jasno i zwięźle. Nie dostrzegłem w niej uchybień. Problematykę oznaczania wybranych pierwiastków Autorka przedstawiła wyczerpująco w ramach metod spektralnych, nie wspominając o innych metodach oznaczania śladów, opartych na innych prawach fizyki. To jedyna uwaga do tej części pracy.

Na wstępie części eksperymentalnej Autorka opisuje swój warsztat pracy. Wymienia odczynniki, aparaturę i sprzęt, a także charakteryzuje materiały odniesienia, które były przedmiotem badań.

Charakteryzując próbki, Autorka zdaje sobie sprawę z trudności związanych ze złożonością ich matryc (osad rzeczny, gleba + osad ściekowy, a także mączka kostna i popiół kostny), ale jednocześnie udowadnia, że wie, jakich informacji z badania tych próbek środowiskowych (a także środowiska) można oczekiwać. Dlatego szczegółowy opis próbek, mimo iż są to materiały odniesienia, uważam za uzasadniony. Brak jest jednak w opisie charakterystyki granulometrycznej tych materiałów. Autorka ogranicza się do podania informacji, że są to materiały występujące naturalnie w formie rozdrobnionej.

Planując sposoby unieruchamiania próbek, Autorka analizuje wybór spoiwa, jego czystości chemicznej, problem jednorodności rozmieszczenia ziaren w spoiwie oraz wytrzymałości mechanicznej tabletek. Dziełem przypadku, a także zmysłu obserwacyjnego, jak pisze Autorka, jest wybór PCW z plastyfikatorem THF, analogicznie jak przy wytwarzaniu membran elektrod jonoselektywnych, oraz materiału do tymczasowego wypełnianie ubytków stosowanego przez stomatologów, zawierającego ZnO. Eksperymenty przeprowadzono, używając właśnie tych materiałów. Omawiając w części literaturowej problem otrzymywania pastylek, Autorka nie wspomina o tym, czy ktoś z autorów cytowanych prac zastosował takie materiały, więc przyjmuję, że jest to jej oryginalny pomysł.

Następnie Autorka zamieszcza szczegółowy opis badania proszków unieruchamianych w membranie PCW: sposób odlewania membrany, parametry wiązki laserowej oraz parametry pomiaru LA ICP MS, warunki oznaczania ilościowego i kalibracji. Pomiaru były wielokrotnie powtarzane.

Z prezentowanych w tablicy wyników Autorka nie jest zadowolona, nie udało się jej bowiem wybrać pierwiastka, dla którego wyniki byłyby „wiarygodne”. Porównanie wyników przedstawionych w tablicy z wartościami certyfikowanymi wykazuje różnice, czasami znaczne. Nie mam natomiast zastrzeżeń, co do sposobu prezentacji wyników liczbowych. Oznaczane zawartości leżą znacznie powyżej granicy wykrywalności.

Brak zależności intensywności sygnału ze wzrostem masy próbki wprowadzonej do pastylki PCW spowodowany jest, zdaniem Autorki, sedymentacją proszku poniżej powierzchni pastylki.

Lepszą jednorodność próbki osiągnięto stosując tlenek cynku i eugenol jako materiał pastylki. W tym przypadku otrzymano liniowe zależności intensywności sygnału w funkcji masy badanego proszku. Jednak wyniki tego eksperymentu Autorka ocenia pozytywnie jedynie w przypadku miedzi, dla której współczynnik korelacji wynosi 0,96. Znacznie lepsze

współczynniki korelacji (powyżej 0,9) i dla większej liczby pierwiastków Autorka otrzymała stosując kalibrację za pomocą wzorców przygotowanych na bazie materiału odniesienia w formie pyłu (w poprzednim eksperymencie stosowała kalibrację za pomocą zewnętrznych roztworów wzorcowych).

Autorka poddała walidacji procedurę kalibracji układu LA ICP MS i przedstawiła wyniki oznaczeń Mn, Co i Pb w materiale odniesienia uzyskując dobrą zgodność z wartościami certyfikowanymi.

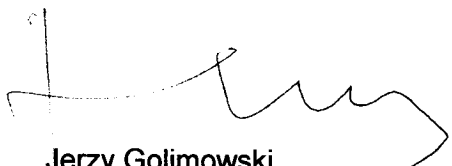
W części eksperymentalnej zabrakło porównawczego eksperymentu z zastosowaniem innych, znanych z literatury substancji wiążących. W części literaturowej, a także w podsumowaniu dość skromnie omówiono ten problem.

Autorka nie wspomina o doniesieniach literaturowych na temat zastosowania tlenku cynku oraz PCW, jako substancji wiążących stosowanych w LA ICP MS. Należy więc przyjąć, że są to jej oryginalne rozwiązania.

Podsumowując, należy stwierdzić, że Autorka w swojej rozprawie:

- Wyczerpująco, a jednocześnie zwięźle opisała metodę ICP MS z odparowaniem laserowym, jej zalety i ograniczenia w badaniu próbek rzeczywistych. Opis ten przygotowała w oparciu o ok. 200 publikacji.
- Zaplanowała i wykonała badania metodą LA ICP MS kilku materiałów odniesienia uzyskując zgodne z certyfikowanymi wyniki oznaczania kilku pierwiastków.
- Zaproponowała dwie nowe substancje jako spoiwa do unieruchamiania próbek proszkowych. Jedna z nich (ZnO) okazała się być dobrym materiałem, w którym proszek rozkłada się równomiernie i nie sedimentuje.
- Dużo miejsca poświęciła problemom kalibracji i walidacji układu pomiarowego, wskazując na bardzo istotną rolę tego etapu badań.

Stwierdzam, że przedstawiona do recenzji praca spełnia wymagania Art. 13 ustawy z dnia 14. marca, 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym, i przedstawiam Radzie Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego wniosek o dopuszczenie Pani mgr Marty Pakieły do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Jerzy Golimowski