



### Recenzja

pracy doktorskiej mgr inż. Aleksandry Łyko pt. „ Zmienność stężeń jonów bromianowych (V) w procesie uzdatniania wody ozonem oraz aspekty metodyczne ich oznaczania „,

Recenzowana praca została wykonana w Instytucie Podstaw Inżynierii Środowiska PAN w Zabrzu gdzie Doktorantka jest zatrudniona jako pracownik naukowo – badawczy. Przedłożoną pracę Doktorantka wykonywała pod opieką naukową dr hab. R. Michalskiego. W części doświadczalnej analityczno-chemicznej posługiwała się techniką chromatografii jonowej w którą IPIŚ w Zabrzu jest doskonale aparaturowo wyposażony i posiada wieloletnie doświadczenie. Celowość wyboru chromatografii jonowej wiąże się ściśle z rodzajem oznaczanych jonów oraz poziomem ich zawartości. Jest to w chwili obecnej najlepsza technika analityczna dla zadań które Doktorantka miała wykonać.

Jak już z tytułu wynika praca jest poświęcona analitycznemu oznaczeniu jonów bromianowych (V) w wodzie pitnej. Bromiany(V) mogą powstawać jeśli woda surowa służąca do produkcji wody konsumpcyjnej zawiera jony bromkowe. W trakcie procesu utleniania powstają jony bromianowi (V). Proces utleniania wody polega też na dezynfekcji wody. Najpowszechniej stosuje się w tym celu gazowy chlor i związki chloru jako silne utleniacze. Niedogodnością jest powstawanie chlorowanych związków organicznych jako substancji ubocznych, które jednakże psują jakość wody ze względu na nieprzyjemny zapach i niedobry smak. Tej wady nie wykazuje ozonowana woda. Mogą się jednak pojawić jony bromianowe (V) w uzdatnionej przez ozonowanie wody

pitnej. Jony te są m.in. rakotwórcze już na poziomie śladowym. Ich dopuszczalna zawartość jest normowana odpowiednimi przepisami. Problem obecności bromianów (V) jest tematem badań analityków, jak też technologów produkcji wody do picia. Istotne w tych badaniach jest możliwość oznaczania mikrogramowych wielkości bromianów (V) w  $\text{dm}^3$  badanej wody. Doktorantka dysponowała odpowiednim wyposażeniem aparaturowym i jej praca skoncentrowana była przede wszystkim wokół problemów analitycznych dzięki którym mogła śledzić technologiczny proces uzdatniania wody w wybranych przedsiębiorstwach produkujących wodę konsumpcyjną.

Recenzowana praca doktorska została napisana w konwencji przyjętej w redagowaniu tego rodzaju opracowaniach. Składa się z części omawiającej literaturę przedmiotu wg aktualnego stanu publikacji. W tej części szczegółowo omówiła Doktorantka proces uzdatniania i dezynfekcji wody, zalety dezynfekcji ozonowej ale też wady które w tym procesie zauważono.

Powstawanie rakotwórczych jonów bromianowych(V) jest podstawowym problemem. Doktorantka podała mechanizmy reakcji chemicznych powstawania bromianów (V) w zależności od pH wody surowej. Omówiła również wpływ innych czynników, jak obecność towarzyszących różnorodnych składników jonowych, a także obecność węgla organicznego i nieorganicznego. Obecność azotu amonowego przeciwdziała wzrostowi stężenia bromianów (V) i podała mechanizm chemiczny tego zjawiska. Azot amonowy może znajdować się w wodzie surowej i może być pochodzenia naturalnego lub antropogenicznego. Można też zaplanować kontrolowany dodatek soli amonowych do wody poddanej ozonowaniu. Problemem może być utrzymanie optymalnego pH w ogromnej masie wody przepływającej w procesie produkcyjnym.

Część wstępna wprowadzająca do tematyki badawczej pracy doktorskiej została wystarczająco dokładnie omówiona i daje wgląd w problematykę analityczną związaną ze śledzeniem poziomu zawartości bromianów(V) uzdatnionej do konsumpcji wody pitnej.

Omówione zostały też procesy technologiczne na wybranych zakładach produkcji wody pitnej, które były poddane badaniom analitycznym zgodnie z założonym celem pracy doktorskiej. Surowe wody i końcowy produkt uzdatnionej wody były analizowane na zawartość anionów i kationów zgodnie z odpowiednimi przepisami a także ustalono pH i przewodnictwo elektrolityczne badanych wód.

Przeprowadzono wnikliwe badania nad przydatnością czułej metody ISO 11 206, którą należało wdrożyć do praktyki w polskich laboratoriach. Technika chromatografii jonowej znalazła powszechne zastosowanie w laboratoriach zajmujących się analityką wody ale analizy są wykonywane wg normy PN-ISO 15061 z detekcją konduktometryczną. Zestaw aparaturowy z detekcją konduktometryczną jest dość prosty ale nie pozwala oznaczać stężeń bromianów (V) o zawartościach 1  $\mu\text{g/ml}$  i niższych. Stężenia rzędu 1  $\mu\text{g BrO}_3^- /\text{ml}$  bądź niższe można oznaczyć techniką w której po rozdzieleniu na kolumnie jonowymiennej jony bromianowe (V) zostają poddane przereagowaniu z jonami jodkowymi z wytworzeniem jonu trijodkowego  $\text{I}_3^-$ . Jon ten posiada duży molowy współczynnik absorpcji. Dzięki temu reakcja jest bardzo czuła i w odniesieniu do jonów bromianowych (V) ich granica oznaczalności ma niską wartość liczbową. Optyczne własności jonu trijodkowego  $\text{I}_3^-$  są wykorzystywane w spektrofotometrycznych metodach oznaczania związków chemicznych o właściwościach redoksowych. Takie właściwości posiada oznaczany jon bromianowy(V) i jego detekcja w omawianej chromatograficznej metodzie oznaczania jest detekcją spektrofotometryczną.

Doktorantka zaproponowała uproszczenie toku postępowania analitycznego wg metody ISO 11 206 polegający na pominięciu przepłukiwania roztworów gazowym helem. To upraszcza wykonanie analizy i eliminuje stosowanie drogiego helu. Zatem proponowana metoda ISO 11 206 mogłaby znaleźć zastosowanie w wielu laboratoriach w których wymagane jest oznaczanie zawartości bromianów (V). Z przeprowadzonych liczących,

wielokrotnie powtórzonych analizach wód z dodatkiem znanych ilości bromianów (V) Doktorantka wykazała, że można pominąć etap przepłukiwania helem bez istotnego wpływu na końcowy wynik oznaczania. Tak uproszczona metoda wymaga jednak komentarza i ostrożności, iż wyniki oznaczeń w próbkach rzeczywistych będą miarodajne jeśli zachowane zostaną warunki i parametry przeprowadzonego eksperymentu analitycznego.

Uzyskane przez Doktorantkę wyniki powinny się przysłużyć rozpowszechnianiu w polskich laboratoriach analityki wód metody postępowania wg normy ISO 11 206 i przyczynić się do obniżenia progu oznaczania bardzo niskich stężeń zdrowotnie niebezpiecznego jonu bromianowego (V).

Maszynopis pracy został napisany w konwencji przyjętej w redagowaniu prac na stopień doktora. Posiada estetyczną szatę graficzną. Tekst jest napisany starannie.

Z obowiązku recenzenta wymienię niektóre z zauważonych przeze mnie uchybień. Są to:

- str. 10, podane równania reakcji chemicznych nie bilansują się.
- str. 36, jest „potencjał generowania jonów bromianowych” a można prosto powiedzieć: warunki powstawania jonów bromianowych (V).
- str. 38, jest „ekstynkcja” powinno być absorbancja.
- str. 48, pkt 411 a nie „311” dopiero od pktu 4 zaczyna się część doświadczalna.
- str. 51, jest „woda z kranu”
- str. 73, Brak jednostek wielkości pomiarowych podanych w tablicach od 21 i dalsze. Nie dotyczy pH
- str. 75 i 83, oczywiste stwierdzenie, iż uzdatniona woda była czystsza od surowej”.
- str. 89, „rys.75” nie ma takiego w pracy
- str 92, nie ma też w pracy rysunków 76 i 77. Według spisu rysunków zamieszczonego na str. 117 i 118 liczba rysunków wynosi 22

- str.92. jest „stężenia badanych parametrów „,- nie stężenia a wartości.

Zauważone i wymienione przeze mnie uchybienia w maszynopisie pracy nie umniejszają jej wysokiej wartości merytorycznej. Usterki są natury redakcyjnej.

Przeprowadzone badania eksperymentalne zostały wnikliwie przemyślane i należycie zaplanowane. Otrzymane wyniki posiadają wartość poznawczą i zarazem praktyczną, utylitarną. Posłużą niewątpliwie do wdrożenia w polskich laboratoriach analizy wód metody oznaczania bromianów (V) w zaproponowanej w uproszczonej a tym samym tańszej w praktycznym zastosowaniu metody ISO 11 206.

W mojej opinii recenzowana praca doktorska w pełni odpowiada wymogom stawianym rozprawom doktorskim. Wnioskuje o dopuszczenie Pani mgr inż. Aleksandry Łyko do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



F. Trzaski