

dr hab. inż. Marek Smolik, Prof. Pol. Śl.

Gliwice, 14 kwietnia 2014 r.

Katedra Chemii Nieorganicznej, Analitycznej

i Elektrochemii, Wydział Chemiczny Politechniki Śląskiej

ul. Krzywoustego 6

44-100 Gliwice



RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

pt. "Zagrożenia środowiska związane z występowaniem form specjacyjnych talu arsenu i antymonu w wodach i osadach dennych rzeki Kłodnicy"

przedłożonej Radzie Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej przez Pana mgr Sebastiana Szopę w celu uzyskania stopnia doktora nauk chemicznych

Przedłożona do oceny praca Pana mgr Sebastiana Szopy, wykonana w Zakładzie Gospodarki Odpadami i Analiz Środowiskowych Instytutu Podstaw Inżynierii Środowiska PAN pod kierunkiem Pana dr hab. Rajmunda Michalskiego prof. IPIŚ (PAN), poświęcona jest rozwinięciu nowej metodyki równoczesnego oznaczania nieorganicznych form jonowych As(III), As(V), Sb(III), Sb(V), Tl(I), i Tl(III) w wodach i osadach dennych z wykorzystaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej w połączeniu z detektorem ICP-MS oraz jej aplikacji do oznaczania tych form w próbkach rzeczywistych – w wodach i osadach dennych rzeki Kłodnicy. Tematyka pracy mieści się w obszarze wieloletnich zainteresowań chromatografią cieczową i metodami oznaczeń śladowych ilości pierwiastków w próbkach środowiskowych Promotora pracy, Pana dr hab. Rajmunda Michalskiego prof. IPIŚ.

Nieorganiczne formy jonowe arsenu, antymonu i talu są znacznie trudniejszymi analitami od większości jonów metali ciężkich, zwłaszcza gdy chodzi o ich ilości śladowe. Związane jest to z właściwościami chemicznymi tych pierwiastków, których związki wykazują dużą zdolność do hydrolizy, i adsorpcji zhydrolizowanych trudno rozpuszczalnych form na ściankach naczyń (zwłaszcza Sb(III), Sb(V) i Tl(III)), co wpływać może istotnie na zmianę stężeń tych analitów w toku analizy i dlatego wymaga od eksperymentatora szczególnej staranności postępowania. Stąd problematyka ta była niezbyt chętnie

podejmowana. Jednak znaczna toksyczność tych pierwiastków i wzrastające wymagania dotyczące ochrony środowiska wymusiły konieczność monitorowania ich obecności w środowisku.

Wymagało to jednak opracowania czułych i wiarygodnych metod ich oznaczania i sprawiło, że w ostatnich latach pojawiało się coraz więcej prac, których przedmiotem jest analiza specjacyjna pojedynczych pierwiastków: np. arsenu, czy antymonu, a nawet rzadko analiza specjacyjna obu pierwiastków (As, Sb) jednocześnie. Nie były dotąd prowadzone badania nad jednoczesną analizą specjacyjną trzech „trudnych analitycznie” i zarazem toksycznych pierwiastków: arsenu, antymonu i talu, a zespół Pana Prof. Rajmunda Michalskiego, dzięki wieloletniemu doświadczeniu w zakresie tego rodzaju analiz jest właściwym miejscem dla przeprowadzenia takich badań na najwyższym poziomie.

Przedłożona do recenzji praca jest stosunkowo obszerna i liczy 156 stron. Ma układ tradycyjny i zawiera, kolejno, wstęp (poprzedzony wykazem skrótów), część teoretyczną, cel pracy, część eksperymentalną, analizę próbek rzeczywistych, podsumowanie i wnioski, dalsze kierunki badań, spisy tabel, rysunków i fotografii, wykaz cytowanej literatury oraz przedstawienie dorobku naukowego doktoranta.

Znacznie rozbudowany (na 4 strony) wykaz skrótów dotyczących używanych odczynników i stosowanych lub omawianych technik, urządzeń i procedur ułatwia szybką orientację w poruszanych zagadnieniach nawet nie-specjalistom (zawiera on jednak szereg błędów, zwłaszcza w poprawnym tłumaczeniu angielskich terminów na język polski).

Wstęp wprowadza w zagadnienia poruszane w pracy, podkreśla ich wagę zarówno dla regionu, jak i miasta Gliwic, przez które przepływa przedmiot badań – rzeka Kłodnica.

Część teoretyczna rozprawy oparta jest na 228 cytowanych pozycjach literaturowych (z czego 175 to najnowsza literatura z lat 2000-2013). Doktorant, omawia tu kolejno specjację i analitykę specjacyjną oraz techniki łączone w tej analizie, podaje przykłady metali i metaloidów oraz ich form specjacyjnych oznaczanych tymi technikami. Następnie opisuje szczegółowo jedną z nich – HPLC-ICP-MS, która zostanie następnie wykorzystana w pracy.

Te fragmenty części teoretycznej zawierają niekiedy wiele informacji zbyt szczegółowych, nieistotnych z punktu widzenia zasadniczego nurtu pracy, które nieco zaburzają jej uporządkowaną narrację i z powodzeniem mogłyby być pominięte.

W dalszych partiach części teoretycznej (Przedmiot badań) Autor przedstawia zestawienie procentowego udziału publikacji dotyczących analityki specjacyjnej metali w wodach (z którego wynika, że z pierwiastków będących przedmiotem badań jedynie arsen jest

przedmiotem szerszego zainteresowania toksykologów oraz chemików analityków), a następnie omawia występowanie, właściwości oraz metody oznaczania arsenu, antymonu i talu, przytaczając na koniec bardzo liczne przykłady literaturowe ich analityki specjacyjnej z zastosowaniem technik łączonych.

Również ta partia części teoretycznej jest nadmiernie rozbudowana i wielowątkowa, zawiera zbyt wiele szczegółowych wyników oznaczeń, co odbija się na jej przejrzystości i komunikatywności.

Przechodząc do części eksperymentalnej Doktorant omawia obszar badań charakteryzując zlewnię rzeki Kłodnicy oraz jej najbliższe otoczenie (stosunki geograficzne, warunki przemysłowe i ludnościowe) dzieląc rzekę na trzy odcinki o różnym charakterze i przedstawiając nieliczne badania zawartości niektórych metali (Zn, Pb i Cd) w jej wodach.

Następnie zostaje zaprezentowana stosowana aparatura oraz odczynniki i roztwory wzorcowe i procedura optymalizacji parametrów rozdzielania i oznaczania nieorganicznych form jonowych arsenu, antymonu i talu, na którą składa się: stabilizacja Tl(III), wybór kolumny chromatograficznej, ustalenie wpływu pH eluentu A, stężenia w nim kwasu ftalowego, stężenia Na₂EDTA, natężenia przepływu eluentu przez kolumnę oraz temperatury, a także wpływu stężenia kwasu azotowego w eluencie B oraz stężenia w nim kwasu DTPA. Te bardzo starannie przeprowadzone badania doprowadziły Doktoranta do wyboru najlepszych warunków rozdziału nieorganicznych form jonowych As, Sb, Tl i opracowania metodyki oznaczeń, którą poddana została następnie procesowi walidacji.

Drugim obiektem badań oprócz wód, były osady dennie rzeki Kłodnicy, dla których Doktorant sprawdził efektywność odzysku jonowych form As, Sb i Tl metodą ekstrakcji przy pomocy różnych ekstrahentów, wykorzystując certyfikowane materiały odniesienia osadów i porównując wyznaczone wydajności stosowanych metod ekstrakcji z modelową metodą Tessiera dla frakcji mobilnych, uzyskując poziomy odzysków w zakresie 93 – 109%.

Ustalenia te pozwoliły przejść Doktorantowi do analizy próbek rzeczywistych. Najpierw ustalił on lokalizację stanowisk do pobierania próbek, które prowadzone było wg normy PN-ISO 5667-6. Po wstępnym zabezpieczeniu próbek wody, pomiarach pH i Eh oraz odpowiednim wstępnym przygotowaniu próbek osadów dennych oznaczał w nich nieorganiczne formy specjacyjne As, Sb i Tl opracowaną i zwalidowaną metodą. Uzyskane obszerne zbiory wyników oznaczeń tych form w wodach i osadach dennych w sześciu punktach poboru próbek, w dwumiesięcznych odstępach czasu w roku 2012 zostały następnie przedstawione w kilku tabelach oraz na kilku rysunkach, omówione i przedyskutowane.

Przeanalizowano zależność oznaczonych zawartości od pH próbek wody nie stwierdzając w żadnym przypadku jakichkolwiek istotnych korelacji.

Pracę kończy podsumowanie i wnioski, z których wynika, że cel pracy – opracowanie metodyki jednoczesnego oznaczania nieorganicznych form specjacyjnych arsenu, antymonu i talu w wodach i osadach dennych z wykorzystaniem techniki łączonej HPLC-ICP-MS został zrealizowany. Pozwala to skrócić czas tego typu analiz do 15 minut, obniżając w ten sposób istotnie ich koszty.

Ta część rozprawy jest przedstawiona w znacznie ciekawszy i bardziej komunikatywny sposób, aczkolwiek Doktorant nie ustrzegł się od licznych usterek, nieścisłości i tzw. „literówek”. Pewne utrudnienie stanowią niepełne opisy niektórych rysunków i tabel, gdzie brak jest konkretnych stosowanych warunków przeprowadzonych doświadczeń. Wymaga to każdorazowo poszukiwania i sprawdzania tego w tekście na pobliskich stronach.

Poniżej przedstawiam pewną liczbę ważniejszych dostrzeżonych błędów, oraz innych uchybień:

- *Str. 15: Tabela 1 „tetracykloheksacyna” zamiast „tetracykloheksylocyna”;*
nie istnieją wymienione formy nieorganiczne: „Sc(I), Sc(IV), Sc(V) oraz Ga(IV) i Ga(V)”;
- *Str. 24: nie można przy pomocy chromatografii jonowej rozdzielić metali grupy 1 i 2, a jedynie jony tych metali;*
- *Str. 31: Tabela 4.*
 - *nieprecyzyjny opis tabeli;*
 - *błędne wzory chemiczne arsenobetainy i arsenocholiny*
 - *Me_4As^+ to kation tetrametyloarsoniowy*
 - *jaki kierunek toksyczności indywidualów arsenu wskazują zamieszczone strzałki?*
- *Str. 49: Tl jest pierwiastkiem 13 grupy układu okresowego, a nie 16,*
-nie „forma trójwartościowa talu”, a jego „stopień utlenienia +III”
- *str. 50 wiersz 27: o wielu pierwiastkach rzadkich można powiedzieć, że są szeroko rozpowszechnione, tylko, że występują w bardzo niskich stężeniach:*
- *str. 51: wiersze 22 i 30 forma jonowa Tl utożsamiana jest z jego stopniem utlenienia;*
- *str. 58: zamiast „wysokie stężenia rozpuszczalnych metali” powinno być „wysokie stężenia jonów metali”*

- str. 60: w jakiej formie (kationowej czy anionowej) był roztwór wzorcowy Sb(III) i czym był stabilizowany?; nieprecyzyjne określenie „spektralny stopień czystości” nie jest obecnie stosowane; czym rozcieńczano każdorazowo roztwory wzorcowe do przygotowania roztworów do kalibracji?;
- str. 64 i dalsze: skoro zdecydowano się na pewnym etapie prowadzić dalsze badania przy użyciu kolumn anionowymiennych Dione Ion Pac As7 oraz IonPac14 należało w nich zaznaczyć, której kolumny to badanie dotyczy: albo w opisie doświadczenia, albo w nagłówku tabeli lub w podpisie rysunku z przedstawionymi wynikami;
- str. 71: nie „połączenia...pierwiastków z Na₂EDTAsą słabe”, tylko „trwałość połączeń...pierwiastków Na₂EDTA jest mała”
- str. 74: nie „spadek rozdzielczości ...przekroczył granicę <1,5” tylko „rozdzielczość spadła do wartości <1,5”
- str. 89: W tabeli 30 podane zostały odzyski wyznaczone metodą dodatku wzorca. Brak jest natomiast odchylenia standardowego tych odzysków, który jest bardziej istotnym kryterium oceny liczby miejsc znaczących w ostatecznym wyniku oznaczenia;
- str. 96: W tabeli 36 podane zostały odzyski podczas ekstrakcji CRM-ów osadów dennych opracowanymi metodami oraz metodą Tessiera stanowiącą odniesienie. Również tutaj brak jest odchylenia standardowego tych odzysków;
- str. 97: brak jest odchylenia standardowego odzysków;
- str. 103: Czy dodatek DTPA do próbki wody po pobraniu nie wpływał na pH tej próbki, które było dopiero potem mierzone?; Czy przygotowanie próbek osadów dennych do oznaczania (suszenie do stanu powietrznego, przesiewanie) nie powodował istotnych zmian początkowych proporcji As(III)/As(V), Sb(III)/Sb(V) oraz Tl(I)/Tl(III) w tych próbkach?, czy to nie może być przyczyną, że w osadach dennych rzeki Kłodnicy przeważają stężenia Sb(V) i As(V) nad stężeniami Sb(III) i As(III)-inaczej niż w osadach dennych innych rzek opisywanych w literaturze?
- str. 107-109, tabele 42 – 43 oraz 46 niczym nieuzasadniona liczba miejsc znaczących (5) w końcowych wynikach oznaczeń;
- str. 110: brak zasadności przeprowadzonego w pracy testu Dixona na wyeliminowanie błędów grubych, gdyż nie dotyczył on tego samego obiektu analizy, w tym samym czasie (wniosek: obliczenia związane z tabelami 44 i 45 są zbędne);

- str. 119: w omówieniu wyników dotyczących osadów dennych brak jest wnikliwej dyskusji wpływu wahań współczynników odzysku (ich odchylenia standardowego) na sygnalizowane duże zmienności wartości stężeń np. $As(III)$ ($RSD = 52\%$);
- str. 120 wiersze 14 i 15 zamiast „arsenu ... $As(III)$... $As(V)$ ” powinno być „antymonu... $Sb(III)$... $Sb(V)$ ”;
- str.123: Stwierdzenie, że „im wyższe pH środowiska wodnego tym więcej metali powinno występować w formach nierozpuszczonych” nie zawsze jest prawdziwe. W szczególności jest nieprawdziwe dla $Sb(III)$ i $Sb(V)$, a także dla wielu pierwiastków metalicznych, których wodorotlenki są amfoteryczne (np. $Be(II)$, $Al(III)$, $Ga(III)$, $Sn(II)$, $Pb(II)$, $Zn(II)$, $Sc(III)$, $Ti(IV)$, $Cr(III)$);
- str. 125: stężenie $Tl(III)$ w próbkach wód poniżej granicy wykrywalności nie wynika z jego niestabilności, a po prostu z niezwykle małej rozpuszczalności w wodzie $Tl(OH)_3$ (iloczyn rozpuszczalności - 10^{-44});

Mimo wskazanych wyżej błędów i usterek, poziom rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Sebastiana Szopy oceniam pozytywnie. Praca jest bowiem udaną próbą rozwiązania ważnego problemu analitycznego, jakim jest opracowanie metodyki jednoczesnego oznaczania trzech form specyjalnych bardzo trudnych pod tym względem pierwiastków: arsenu, antymonu i talu. Wyznaczone podczas jej walidacji podstawowe parametry wskazują, że opracowana metodyka charakteryzuje się wysoką selektywnością, niskimi granicami wykrywalności i oznaczalności, a jej powtarzalność, precyzja pośrednia oraz dokładność są odpowiednie dla zastosowań do analiz śladowych w próbkach środowiskowych, takich jak wody i osady denne.

Z drugiej strony praca ma bardzo ważny aspekt praktyczny, gdyż ustalona w niej metodyka została z powodzeniem wykorzystana do oznaczeń $As(III)$, $As(V)$, $Sb(III)$, $Sb(V)$, $Tl(I)$ i $Ti(III)$ wodach i osadach dennych jednej z największych na Górnym Śląsku rzeki – Kłodnicy, badania zmienności ich zawartości podczas blisko rocznego monitorowania, a przez to do lokalizacji źródeł ich pojawiania się w tej rzece. Uzyskane wyniki pozwalają ocenić stan środowiska naturalnego, jego zagrożenia na tych terenach, poddanych silnej antropopresji, a także zracjonalizować przedsięwzięcia mające na celu poprawę istniejącego stanu i ochrony przed postępującą degradacją. Doktorant, z resztą, ma świadomość związanych z tym problemów, co zawarł w ostatnim rozdziale swojej pracy – „Dalsze kierunki badań”. Przedstawił tam zagadnienia, które zamierza podjąć w ramach

realizowanego przez niego (jako współwykonawca) projektu badawczego dotyczącego mobilności różnych form specjacyjnych w wybranych ekosystemach rzecznych Górnego Śląska. Należy przypuszczać, że doświadczenia zdobyte przy przygotowaniu pracy doktorskiej i uwagi, związane z jej oceną przyczynią się do zrealizowania celów projektu na wysokim merytorycznym poziomie.

Obszerne fragmenty pracy zostały już opublikowane w renomowanym czasopiśmie analitycznym Talanta (IF – 3,498) i tym samym pozytywnie ocenione przez międzynarodowe gremium. Ponadto doktorant posiada znaczny dorobek naukowy:

- jest współautorem 14 publikacji w czasopismach wyróżnionych na liście Filadelfijskiej o łącznym IF = 12,823, z których z tematyką pracy doktorskiej związana jest 1 praca opublikowana i 3 przyjęte do druku o łącznym IF = 5,131 (w obu przypadkach nie uwzględniono w łącznym IF prac przyjętych do druku, ale nie posiadających nr DOI);

- jest współautorem 2 rozdziałów w książce, 3 publikacji w innych czasopismach, 16 rozdziałów w monografiach, 11 wystąpień na konferencjach naukowych, obejmujących postery, komunikaty i wykład;

- brał udział w projektach badawczych: w 2 jako główny wykonawca, w 3 jako wykonawca

Ponadto odbył staż naukowy w elektrociepłowni „Fortum Zabrze” S.A.

Podsumowując wyrażam opinię, iż rozprawa doktorska Pana mgr Sebastiana Szopy spełnia merytoryczne i formalne wymogi określone w art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule z zakresu sztuki i stawiam wniosek o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

