

Prof. dr hab. inż. Zygfryd Witkiewicz

Instytut Chemii WAT

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr Elżbiety Dobrzyńskiej, pt. „Łączone techniki chromatograficzne w modelowaniu sorpcji wybranych lotnych ksenobiotyków organicznych na stanowiskach pracy”

Recenzowana rozprawa została wykonana w Centralnym Instytucie Ochrony Pracy, a jej promotorem jest prof. Bogusław Buszewski. Temat rozprawy jest ściśle związany z problematyką badawczą, którą Instytut się zajmuje.

W rozwoju metod analizy zanieczyszczeń powietrza, w tym powietrza na stanowiskach pracy, widoczne są tendencje do skracania czasu wykonywania analiz, z uwzględnieniem procedur od pobrania próbki poprzez jej przygotowanie aż do oznaczeń końcowych. Stosowane procedury mają przy tym spełniać wymagania „zielonej chemii”, pozwalać na uzyskiwanie wiarygodnych wyników przy bardzo dobrej wykrywalności i oznaczalności analitów. Niniejsza praca całkowicie mieści się w obszarze tych tendencji w zakresie pobierania i przygotowywania próbek powietrza do analizy chlorometanów i jest zbieżna z badaniami prowadzonymi w wielu laboratoriach na świecie.

Badania wykonane w ramach niniejszej pracy obejmują w istocie większy zakres niż zapowiada jej tytuł. Praca dotyczy dwóch, w dużym stopniu niezależnych, problemów badawczych. Jeden dotyczy badań właściwości sorpcyjnych materiałów wykorzystywanych w urządzeniach do pobierania i przygotowywania próbek do analizy chromatograficznej. Drugi problem badawczy dotyczy badań związanych z wykorzystaniem trzech metod pobierania i przygotowywania próbek powietrza zawierających mieszaninę trzech chlorometanów. Każdy z tych problemów badawczych mógłby być przedmiotem samodzielnej rozprawy doktorskiej.

Doktorantka pisze, że wyznaczone izotermy azotu i chlorometanów na wybranych adsorbentach wskazują na możliwość ich zastosowania w pobieraniu i przygotowywaniu próbek do analizy zanieczyszczeń powietrza, ale ta wiedza, o charakterze ogólnym, była znana już wcześniej. Oczywiście, został poszerzony zakres wiedzy o właściwościach sorpcyjnych układów: chlorometany – różne adsorbenty, ale nieznaną jest ta szczegółowa

wiedzy nie wpłynęłaby na możliwość opracowania i zbadania skuteczności opracowanych procedur oznaczania chlorometanów w powietrzu.

Praca składa się z dwóch głównych części – literaturowej i doświadczalnej. W części literaturowej wydzielony został cel i zakres pracy, a poza głównymi częściami zamieszczono także wstęp i tezę pracy. Spośród nich większe znaczenie ma cel i zakres pracy ponieważ sformułowanie tezy pracy jest dyskusyjne. Szczególnie dotyczy to stwierdzenia, że modelowanie sorpcji pozwoli na oznaczenie lotnych związków organicznych na stanowiskach pracy przy użyciu sorbentów.

Część literaturowa pracy została napisana na podstawie wielu pozycji aktualnej, dobrze dobranej literatury. Trudno określić ile tych pozycji było ponieważ Doktorantka zastosowała w tekście pracy, niezwykle dla prac chemicznych, sposób cytowania literatury. W całej pracy zacytowanych zostało 181 pozycji literatury – głównie oryginalnych i książkowych.

Zakres tematyczny części literaturowej pracy, przedstawiony na 45 stronach, obejmuje fizykochemiczną charakterystykę chloropochodnych metanu, adsorpcję na granicy faz ciało stałe – gaz, sorpcyjne techniki wzbogacania analitów, łączone techniki chromatograficzne do analizy lotnych chloropochodnych metanu oraz wybrane elementy walidacji wyników analitycznych. Taki zakres tematyczny części literaturowej był odpowiedni do tematu pracy i stanowił dobrą podstawę dla części doświadczalnej.

Część doświadczalna jest bardzo obszerna, napisana, wraz ze spisem literatury, na ok. 100 stronach. Zakres prac doświadczalnych, wykonanych w ramach niniejszej pracy doktorskiej jest bardzo szeroki i dotyczy kilku zagadnień. Obejmuje on szczegółowe badania właściwości sorpcyjnych adsorbentów statyczną metodą niskotemperaturowej adsorpcji azotu oraz chromatograficzną metodą adsorpcji chlorometanów. Sorpcja chlorometanów na adsorbentach badana była metodą profilu piku i metodą maksimum piku.

Znaczna część pracy doświadczalnej dotyczyła opracowania procedur adsorpcji, zatężania i desorpcji chlorometanów przy użyciu kilku sorbentów – głównie adsorbentów o różnych właściwościach sorpcyjnych i różnej polarności oraz polidimetylosiloksanu. Zostały przy tym wykorzystane trzy techniki pobierania i zatężania próbek: adsorpcja w rurkach sorpcyjnych i termiczna desorpcja, mikroekstrakcja do fazy stacjonarnej oraz sorpcja na sorbencie w igle z desorpcją w dozowniku chromatografu.

Dla każdej z tych technik optymalizowane były warunki sorpcji i desorpcji z uwzględnieniem przydatności używanych sorbentów do sorbowania poszczególnych chlorometanów. Oprócz badania pojedynczych sorbentów Doktorantka wykonała też badania układów składających się z kilku sorbentów, uzyskując lepsze rezultaty niż przy zastosowaniu sorbentów pojedynczych. Określone były przy tym podstawowe parametry walidacyjne, charakteryzujące jakość wykorzystywanych sorbentów i opracowywanych procedur.

Wykorzystując procedury opracowane przy zastosowaniu mieszanin wzorcowych Doktorantka przeprowadziła oznaczanie chlorometanów w powietrzu pomieszczeń laboratoryjnych, uzyskując dobre wyniki oznaczeń na wystarczająco niskich poziomach stężeń.

Na podstawie wykonanych badań, opisanych i przedstawionych w postaci tabel, wykresów i chromatogramów Doktorantka zaproponowała układy sorpcyjne dające optymalne rezultaty oznaczania chlorometanów w powietrzu.

Wysoko oceniając zakres i sposób wykonywania pracy oraz uzyskane wyniki mam jednak pewne uwagi, zastrzeżenia i wątpliwości, które powinny być wyjaśnione.

Na str. 29 Doktorantka twierdzi, że chromatografia gazowa jest od ponad stu lat najbardziej znaną i najczęściej stosowaną metodą instrumentalną w chemii analitycznej. Pierwsza część tego twierdzenia jest jednak nieprawdziwa.

Dlaczego wyznaczano powierzchnie właściwe adsorbentów, jeżeli te powierzchnie są znane i w tabeli 6 zostały przytoczone ich wartości podane przez producentów?

Na str. 68 napisano, że mała adsorpcja w przypadku Tenaxu „świadczą może o jego małej powierzchni właściwej”. W rzeczywistości nie tylko „może świadczyć” ale świadczy, tym bardziej, że wyznaczona powierzchnia właściwa była niewielka.

W opisie izoterm adsorpcji na str. 70 – 75 występuje niezgodność teoretycznej zależności kształtu piku od izoterm adsorpcji z zależnościami uzyskanymi w niniejszej pracy. Jak można wyjaśnić to, że otrzymano liniowe, a nawet wklęsłe izoterm dla ogonujących pików? Jakie są jednostki ciśnień na rys. 23 i 24?

Nie wiadomo jakiej wielkości piki były stosowane do wyznaczania izoterm adsorpcji. W przypadku adsorbentu Carbosieve-SIII pik tetrachlorku węgla jest za mały w stosunku do pików innych adsorbatów. Na str. 75/76 napisano, że możliwe było dozowanie do kolumny

„objętości jedynie 0,3 μl ”, a informacja o tym jest w p. 2.4.1.2. W tym punkcie jednak nie znalazłem wyjaśnienia tej kwestii.

Dlaczego izotermy adsorpcji chlorometanów wyznaczano w temperaturach znacznie wyższych od ich temperatur wrzenia? Wyznaczanie izoterm adsorpcji w takich temperaturach wymaga wyjaśnienia ponieważ adsorpcja w wysokich temperaturach różni się od adsorpcji zanieczyszczeń powietrza w temperaturze otoczenia.

W tabeli 18 niezrozumiała jest sekwencja wartości h_i .

Z rys. 29 wynika, że desorpcja adsorbatów z Carbopacku B nie była całkowita. Wpływało to na wartość odzysku. Czy nie można było uzyskać lepszej desorpcji analitów?

Jakie wartości odzysków wykorzystywano podczas obliczeń stężeń chlorometanów w powietrzu?

Na str. 90 napisano, że stosowano dwa połączone równoległe układy sorbentów w rurkach, a w następnym zdaniu, że „zestawiono układ dwóch połączonych ze sobą rurek jedna za drugą”. Chyba chodzi o połączenie szeregowo?

Wykresy kalibracyjne w przypadku oznaczeń za pomocą SPME wyznaczano dla mieszanin zawierających pojedyncze chlorometany, a oznaczanie w powietrzu prowadzono dla trzech chlorometanów. Czy i jak wpływało to na odzysk i wyniki oznaczeń?

Doktorantka zamiennie używa terminu cząstka i cząsteczka. Można odnieść wrażenie, że nie rozróżnia tych pojęć. Nie wierzę jednak żeby tak było. Nie można pisać na przykład, że adsorbują się cząstki ponieważ adsorpcja zachodzi na poziomie cząsteczkowym.

Przytoczone uwagi nie wpływają na ogólną wartość naukową i praktyczną ocenianej pracy. Tak wartość pracy jak i jej ocena są wysokie. Częściowo uwagi wynikają z tego, że praca jest wieloprotokółowa i pomimo tego, że jest obszerna nie wszystko zostało dokładnie opisane.

Autorzy często piszą prace nie pamiętając o tym, że piszą je nie dla siebie a dla czytelników, którzy nie wiedzą tego co wie autor i chcieliby się tego dowiedzieć.

Praca, pod względem redakcyjnym, jest napisana starannie. Znalazłem w niej tylko kilka „literówek” i dziwnych wyrażen, np. „bardziej powszechnie” (s.25), „ciśnienie powierzchni właściwej” (s. 27), „elucja analizy czołowej” (s. 38), „detekcja spektrometrii mas” (s. 47) lub „ciśnienie kolumny” (s. 60).

Doktorantka stosuje, jeszcze często używane przez chromatografistów, wyrażenie „na kolumnę” zamiast wprowadzanego od kilku lat wyrażenia „do kolumny”.

Jednym z punktów pracy są, jak napisano, „stosowane skróty”. W rzeczywistości nie są to jednak skróty – są to akronimy.

Na podstawie wykonanych badań, ich oceny i analizy Doktorantka wyciągnęła właściwe wnioski odnoszące się do celów pracy, które zamierzała osiągnąć. Cele te osiągnęła wykazując umiejętność prowadzenia badań naukowych, dotyczących chromatograficznej analizy zanieczyszczeń powietrza, ze szczególnym uwzględnieniem pobierania i przygotowywania próbek do analizy. Spośród trzech zbadanych technik - adsorpcji analitów w rurkach sorpcyjnych i ich termicznej desorpcji, mikroekstrakcji do fazy stacjonarnej i pochłaniania analitów w igłach z adsorbentem najlepsza okazała się ostatnia technika.

Jestem w pełni przekonany o tym, że przedstawiona do recenzji rozprawa całkowicie spełnia wymagania stawiane, w przepisach prawa, ubiegającym się o stopień doktora w dyscyplinie naukowej inżynieria środowiska. Dlatego stawiam wniosek, aby wysoka Rada Centralnego Instytutu Ochrony Pracy dopuściła mgr Elżbietę Dobrzyńską do dalszych etapów przewodu doktorskiego.