



Dr hab. inż. Katarzyna Bielicka-Daszkiewicz
WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań, tel. +48 61 665 3649, fax +48 61 665 3649
Katarzyna.Bielicka-Daszkiewicz@put.poznan.pl www.put.poznan.pl

Poznań 14.11.2024r.

Recenzja rozprawy doktorskiej

„Opracowanie metody poboru próbek i analizy wybranych zanieczyszczeń środowiska za pomocą urządzeń pomiarowych sprzężonych z bezzałogowym statkiem powietrznym”

wykonanej przez mgr inż. Michała Adamskiego

Podstawa: Uchwała Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu z dnia 11 października 2024r. oraz pismo Dziekana Wydziału Chemii Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu z dnia 11 października 2024r.

Podstawa prawna: Ustawa z dnia 20 lipca 2018r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce

Przedstawiona do recenzji praca została wykonana na Wydziale Chemii Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu. W ramach realizacji badań Doktorant współpracował z Wydziałem Automatyki, Robotyki i Elektrotechniki Politechniki Poznańskiej. Promotorem pracy jest Pani prof. UAM dr hab. inż. Agata Dąbrowska.

Praca doktorska mgr inż. Michała Adamskiego zredagowana jest w sposób klasyczny, zawiera część literaturową (61 stron), określony jest cel pracy, następnie część eksperymentalną (81 stron) zawierającą spis aparatury i odczynników stosowanych do badań; opis opracowanego urządzenia stosowanego do poboru próbek powietrza. Następnie jest rozdział: „Dyskusja wyników”, który zawiera opis przeprowadzonych eksperymentów oraz otrzymane wyniki; podsumowanie i wnioski, literatura, spis rysunków i tabel oraz dorobek naukowy Doktoranta. Ogólna konstrukcja pracy nie budzi zastrzeżeń, natomiast rozdział zatytułowany: „Dyskusja wyników” pojawia się przed prezentacją wyników, uważam, że tak zatytułowany rozdział powinien być zamieszczony później.

Opisany w niniejszej pracy zakres badań zaplanowanych i przeprowadzonych przez Doktoranta jest bardzo szeroki, a poruszona tematyka bardzo ciekawa i aktualna z uwagi na konieczność monitorowania środowiska naturalnego pod względem szeroko pojętych zanieczyszczeń. W ramach pracy doktorskiej opracowano procedury analityczne, które pozwalają na oznaczenia jakościowe i ilościowe wybranych zanieczyszczeń powietrza i wody (są to głównie aldehydy, ale również pyły zawieszone w powietrzu). Bardzo istotnym, a jednocześnie ciekawym zagadnieniem jest opracowanie aparatury kontrolno-pomiarowej do poboru próbek powietrza, która może być zastosowana w różnych warunkach środowiskowych, często niedostępnych ze względu chociażby na wysokość na której pobierane mogą być próbki. Temat pracy jest bardzo interesujący i bardzo istotny, natomiast w opisie badań i omówieniu otrzymanych wyników Doktorant nie uniknął błędów i nieścisłości.

Ocena merytoryczna pracy

Część literaturowa pracy napisana jest poprawnie, zawiera podstawowe informacje związane z tematyką prowadzonych badań. Dobór literatury jest trafny i odpowiada poruszonym tematom badawczym. Autor posłużył się 177 pozycjami literaturowymi, wśród których znajdują się książki, artykuły naukowe, odnośniki do baz danych związanych ze specyfikacją i charakterystyką stosowanej aparatury i czujników pomiarowych. Mankamentem jest tutaj aktualność cytowanych pozycji. Zdecydowana ich większość pochodzi z lat przed rokiem 2020, a więc starsze niż 5 lat. Techniki ekstrakcyjne (str. 58) opisane są na podstawie literatury z lat 2010-2016, szkoda, że Autor nie zacytował choć jednej aktualnej pozycji literaturowej w tym zakresie tematycznym. W tym kontekście, również stwierdzenie „w ostatnich latach” powołując się na publikacje z roku 2010 jest trochę niezręczne. Przy cytowaniu stron internetowych powinna znaleźć się data korzystania z tych materiałów (miesiąc i rok).

W tekście pracy zdarzają się błędy edytorskie, tzw. literówki, przejęzyczenia, czy nieścisłości. Wśród tego rodzaju błędów można wymienić:

- „stacjonarne stacje monitorowania” (str. 29)
- „dostosowanie do różnych zastosowań” (str. 32)
- „na poniższej tabeli” (str. 34)
- „niska wysokość lotu” (str. 35)
- „monitor stężenia cząstek stałych” (str. 37)

- „oznaczanie stężeń niskich poziomych stężeń pierwiastków” (str. 54)

- „metaheurestyka chemotaksji” (str. 39) – czy mógłby Doktorant przybliżyć znaczenie tego stwierdzenia?

Niekonsekwencja jest również w stosowaniu skrótów. Raz pojawiają się one od nazw w języku polskim, a raz skrót dotyczący tej samej rzeczy pochodzi od nazwy w języku angielskim. Tego rodzaju błędy pojawiają się przy opisie lotnych związków organicznych jak również tytułowego bezzałogowego statku powietrznego (BSP), str. 33, 48. W pracy Autor nie uniknął również błędów związanych z nazewnictwem związków chemicznych. Błędy te pojawiają się już na początku części literaturowej (str. 13): „dwutlenek siarki” , „tlenek węgla” według aktualnej nomenklatury powinno być: „ditlenek siarki lub tlenek siarki (IV); tlenek węgla (II). Podobnie nazewnictwo tlenków azotu (str. 54). Również niepoprawna jest nazwa „1-dodekanol”, powinno być: „dodekanol” lub „dodekan-1-ol”. Również nazwy niektórych aldehydów są błędne (str. 21), np. „n-nonanal”, „n-heksanal” – według obowiązującej nomenklatury powinno być: „nonanal”, „heksanal” natomiast całkowicie błędne są nazwy: „2-nonanal”, „4-nonanal” – jakie związki Autor miał tu na myśli?

Ogólnie praca zawiera bardzo dużo informacji związanych z analityką chemiczną jak również jest wiele szczegółowych danych na temat bezzałogowych statków powietrznych oraz aparatury kontrolno-pomiarowej. Autor wykonał wiele badań i prób dotyczących zarówno badania próbek powietrza pochodzącego z różnych źródeł i lokalizacji, jak również opisane są liczne analizy próbek wodnych, a nawet stałych. Nie wszystkie przebadane i opisane zagadnienia wpisują się w temat pracy doktorskiej przedstawionej do recenzji. Szczególnie opis technik ekstrakcyjnych stosowanych w analizie próbek ciekłych już na etapie części literaturowej wprowadza pewien zamęt, ponieważ tytuł pracy jednoznacznie sugeruje analizę próbek gazowych pobieranych w różnych miejscach. Autor próbuje powiązać wykonane badania zarówno próbek powietrza w terenie, badanie związków emitowanych z klejów, farb, rozpuszczalników, analizę próbek z fazy nadpowierzchniowej, a nawet próbek wód wodociągowych i środowiskowych. Próby te nie zawsze wypadają pomyślnie.

W części eksperymentalnej Autor przedstawia stosowaną aparaturę, odczynniki jak również stosowane czujniki elektrochemiczne i aparaturę kontrolno-pomiarową oraz szczegółową specyfikację bezzałogowego statku powietrznego wykorzystanego do poboru próbek. Zarówno spis aparatury jak i odczynników pojawia się dwukrotnie: w tekście oraz w tabelach uważam, że jest to niepotrzebne powtarzanie tych samych informacji. Również wielokrotnie w pracy pojawiają się opisy niewątpliwych zalet zaplanowanej metody badania próbek powietrza z wykorzystaniem BSP oraz charakterystyka i zasada działania stosowanej aparatury kontrolno-pomiarowej. Czytelnik ma wrażenie, że kilka razy

czyta to samo. Zwłaszcza powtarzanie tych informacji w części eksperymentalnej pracy nie jest uzasadnione.

Po opisie stosowanej aparatury pojawia się rozdział 5: „Dyskusja wyników”. Taki tytuł jednoznacznie wskazuje na dyskusję wyników, które w tym miejscu pracy nie zostały jeszcze przedstawione, dopiero w kolejnych podrozdziałach pojawia się opis badań, uzyskane wyniki i ich komentarz. Podsumowanie badań jakie Autor zawarł w tym rozdziale powinno znaleźć się na końcu pracy.

Opis badań laboratoryjnych zawiera zdecydowanie za dużo ogólnych informacji, które powinny pojawić się w części literaturowej, a nie eksperymentalnej. Np. jest zamieszczony szeroki opis próbników do poboru powietrza, wymienione liczne sorbenty proponowane przez producentów, natomiast nie ma dokładnych informacji dotyczących zastosowanych w pracy próbników. Jest podany rodzaj złoża, natomiast nie ma wymiarów tych próbników, a tym bardziej masy sorbentu.

W trakcie recenzowania pracy pojawiły się następujące pytania:

1. Pytanie odnośnie procedury desorpcji analitów ze złożów sorpcyjnych (str. 85): pierwszym etapem procedury jest elucja zaadsorbowanych związków ze złożów polimerowych przy pomocy 2ml metanolu. Czas elucji to 15min. Jaka była objętość eluentu zebrana po tak długim procesie elucji przy pomocy tak małej ilości rozpuszczalnika?
2. Pytania odnośnie procedury derywatywacji próbek (str. 86-87):
 - eluent przenoszono do kolby miarowej, jak była objętość tej kolby?
 - „produktem derywatywacji mogą być izomery”, o jakich izomerach jest tutaj mowa?
 - w opisie optymalizacji procedury derywatywacji jest stwierdzenie: „Analiza wyników wykazała, że zwiększenie stężenia odczynnika z 1mg do 2mg”; czy stężenie można wyrażać w mg?
 - z opisu wynika, że uzyskany wcześniej eluat o objętości 2ml rozcieńczano do objętości 50ml. Jak można uzasadnić tak duże rozcieńczenie próbki, podczas, gdy jednym z celów stosowania technik ekstrakcyjnych jest zateńczenie próbki? Jaki rozpuszczalnik zastosowano do przygotowania roztworów odczynnika derywatywującego, a tym samym do rozcieńczenia eluatu?
3. Przygotowanie wzorców aldehydów, opis procedury (str. 91-92): czy derywatywacja prowadzona w wodzie zachodziła z dobrą wydajnością? Czy nie dało się przeprowadzić derywatywacji bez dodatkowego rozpuszczalnika? Jeżeli był on konieczny, to czy można było zastosować inny rozpuszczalnik niż woda, np., metanol tak, żeby uniknąć kolejnej procedury ekstrakcyjnej? Odnośnie tej ekstrakcji: podano, że próbkę o objętości 50ml wytrząsano z 1ml

heksanu, następnie warstwę heksanu przenoszono do probówki zawierającej 2ml roztworu kwasu siarkowego (VI). Kolejny raz rozdzielano warstwy, żeby ostatecznie pobrać warstwę heksanową do analizy. Jaka była ostateczna objętość heksanu? Czy po takiej ilości operacji z 1ml jeszcze coś zostało do analizy?

4. Tabela 14 (str. 93) stężenia wzorców powinny być podane w tych samych jednostkach.
5. W Tabeli 16 podane są wartości LOD, LOQ oraz RSD dla poszczególnych analitów. W jaki sposób wyznaczano te wartości?
6. Analiza chromatograficzna GC-MS i GC-ECD: czy techniką GC-MS były analizowane próbki po derywatywacji? W tego rodzaju analizach na pewno korzystniejszy jest detektor ECD dedykowany do analizy związków zawierających chlorowce, natomiast chromatogram z detektora MS może zawierać dużo więcej sygnałów, co świadczy o jego dużej czułości.
7. Analiza próbek środowiskowych: Autor pisze, że pobierano reprezentatywne próbki do analizy. Analizowano próbki powietrza, dymu papierosowego, spalin samochodowych, czy pochodzących z palenisk domowych. Analizowano również próbki farb, klejów czy lakierów. Nie podano jednak miejsc poboru tych próbek, np. dla farb i lakierów: czy pobierano z pomieszczeń, czy opakowań, z jakiej odległości (np. dla dymu papierosowego itp.). Podobnie analiza wód środowiskowych jest zbyt mało opisana, nie podano miejsc poboru itp. Zagadnienie analizy wód środowiskowych jest na tyle szerokie, że mogłoby być tematem osobnej pracy.
8. Sposób przedstawiania wyników (str. 98-101): dokładnie te same wyniki przedstawione są w tabelach i na wykresach, uważam to za dość istotny błąd w pracy doktorskiej.
9. Analiza próbek opakowań (str. 107): W Tabeli 22 podane są wartości stężeń z uwzględnieniem wzbogacenia próbki oraz odzysku. W jaki sposób wyznaczano te wartości? (wzbogacenie oraz odzysk).
10. W rozdziale 5.2.1.2 (str. 108) zamieszczone są równania krzywych kalibracyjnych dla poszczególnych analitów, dlaczego są to równania krzywych niż przedstawione wcześniej w Tabeli 18 (str. 97)?
11. Analiza spalin (str. 113): Czy wartości przedstawione w Tabeli 24 są wartościami po odjęciu tła?
12. Podsumowanie (str. 120): Autor stwierdza, że „aldehydy (...) mogą być produktami ubocznymi silnych utleniaczy” proszę o wyjaśnienie tego stwierdzenia.

Ocena dorobku naukowego Doktoranta

Przedstawiony dorobek naukowy Doktoranta zawiera 5 publikacji, 2 zgłoszenia patentowe, 4 wystąpienia na konferencjach międzynarodowych, w tym 3 komunikaty ustne (jeden z nich wyróżniony jako najlepsze wystąpienie konferencyjne) oraz 1 poster, 3 postery na konferencjach krajowych. Na podkreślenie zasługują zgłoszenia patentowe, co rokuje wykorzystanie aplikacyjne przeprowadzonych badań oraz udział Doktoranta w projekcie Inkubator Innowacyjności 4.0. Dorobek naukowy Doktoranta jako całość oceniam pozytywnie.

Wnioski końcowe

W przedstawionej pracy wiele uwagi poświęcono oznaczaniu aldehydów w różnych próbkach, zarówno gazowych jak i ciekłych, środowiskowych i emitowanych w wyniku działalności człowieka. Przedstawiono analityka jest rzetelna i dobrze zaplanowana. Bardzo ciekawym elementem jest zastosowanie czujników elektrochemicznych oraz bezzałogowego statku powietrznego do poboru próbek i bezpośredniej analizy jakościowej i ilościowej. Tej części badań Autor poświęcił zbyt mało uwagi na etapie analizy wyników. Zastanawiające jest, że we wszystkich analizowanych próbkach oznaczono aldehydy, natomiast nie ma informacji na temat innych związków. Dysponując techniką chromatografii gazowej z detektorem spektrometrii mas (GC-MS) Autor miał możliwość identyfikacji również innych związków, czego jednak zabrakło w pracy.

Mimo licznych uwag stwierdzam, że praca jest ciekawa, a dużą jej zaletą jest interdyscyplinarność oraz możliwość wdrożenia opracowanych procedur. Połączenie metod analizy chemicznej z metodami elektronicznymi stanowi ciekawy układ, który może mieć szerokie zastosowanie w praktyce. Biorąc pod uwagę całość wykonanej pracy oraz aktywność Doktoranta stwierdzam, że przedstawiona do recenzji praca mgr inż. Michała Adamskiego, pt: „Opracowanie metody poboru próbek i analizy wybranych zanieczyszczeń środowiska za pomocą urządzeń pomiarowych sprzężonych z bezzałogowym statkiem powietrznym” spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim określone w *Ustawie z dnia 20 lipca 2018r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* oraz wnioskuję do wysokiej Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu o dopuszczanie mgr inż. Michała Adamskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Desulwenci