



Prof. dr hab. inż. Piotr Konieczka
Katedra Chemii Analitycznej
Wydział Chemiczny
Politechnika Gdańska
e-mail: piotr.konieczka@pg.gda.pl

Gdańsk, 10 czerwca 2016

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Michała Kubeckiego pt.:

**"Oznaczanie wybranych niebezpiecznych zanieczyszczeń powietrza,
generowanych w procesie termicznego rozkładu mas formierskich
z żywicami furanowymi"**

Promotor pracy: Prof. dr hab. Mariusz Holtzer

Tematyka pracy dotyczy opracowania procedury wykorzystywanej do oznaczania zawartości wybranych związków z grupy BTEX i WWA, powstających w wyniku obróbki wysokotemperaturowej mas formierskich w odlewnictwie. Badania ukierunkowane były na określenie poziomu zanieczyszczeń powietrza na stanowiskach pracy. Z punktu widzenia szeroko pojętej ochrony środowiska, podjęta tematyka badawcza wpisuje się w trend badawczy związany z pomiarami emisji i imisji.

Opiniowana rozprawa doktorska liczy 149 stron i podzielona jest na następujące rozdziały: Wprowadzenie, Część teoretyczna, Tezy i Cel pracy, Zakres pracy, Część doświadczalna, Prezentacja i omówienie wyników, Podsumowanie i wnioski, Literatura. Uzupełnieniem pracy są: Wykaz skrótów i akronimów na początku pracy, oraz Streszczenie w języku angielskim zamieszczone na jej końcu.

We Wprowadzeniu mgr inż. Michał Kubecki przedstawił podstawowe informacje na temat istoty i znaczenia oznaczania wybranych zanieczyszczeń na stanowiskach pracy występujących w przemyśle odlewniczym.

W skład Części teoretycznej wchodzi trzy podrozdziały. W pierwszym Doktorant podaje charakterystykę wybranych zanieczyszczeń powietrza, skupiając się bardziej szczegółowo na tych, które były obiektem Jego badań – anality należące do grupy BTEX i WWA.

Drugi podrozdział dotyczy opisu i charakterystyki przedmiotu badań – mas odlewniczych z żywicą furanową. Doktorant przedstawia w sposób bardzo dokładny rodzaje stosowanych w odlewnictwie żywic furanowych. Towarzyszą temu także informacje na temat związków chemicznych, które mogą być emitowane w związku ze stosowaniem tego rodzaju żywic w trakcie ich wysokotemperaturowej obróbki.

W trzecim podrozdziale mgr inż. Michał Kubecki podaje opis warsztatu analitycznego, czyli technik analitycznych możliwych do wykorzystania przy oznaczaniu związków organicznych emitowanych z mas formierskich.

Cała Część teoretyczna to bardzo dokładne, przygotowane w oparciu o wykorzystanie licznych źródeł bibliograficznych (88) studium literaturowe, w zdecydowanej większości opublikowanych po roku 2000. Świadczy ona o bardzo gruntownym, teoretycznym przygotowaniu Doktoranta do realizacji zadań badawczych w ramach pracy doktorskiej.

W kolejnym rozdziale recenzowanej pracy Doktorant formułuje tezy i określa cel badań. Jako główny cel badań określił opracowanie procedury analitycznej do oznaczania wybranych związków z grupy BTEX i WWA powstających w trakcie termicznej obróbki mas formierskich, wraz z podaniem warunków powstawania tych związków.

Z informacji zawartych w tym rozdziale wynika, przedstawiony w kolejnym zakresie badań. Składa się na niego:

- stworzenie stanowiska pomiarowego,
- wyznaczenie optymalnych parametrów etapu przygotowania próbek do badań,
- opracowanie procedury analitycznej,
- oszacowania wielkości emisji badanych związków.

W tym miejscu pozwolę sobie na komentarz. Doktorant poza wymienionymi podaje jeszcze w zakresie badań walidację opracowanej procedury. Moim zdaniem to wyszczególnienie jest zupełnie zbędne. Trudno bowiem mówić o opracowaniu procedury analitycznej bez przeprowadzenia procesu walidacji. Ten etap postępowania analitycznego powinien być immanentną częścią opracowywania każdej procedury.

Część doświadczalna rozpoczyna się od omówienia i charakterystyki stosowanych odczynników, aparatury.

Kolejny podrozdział dotyczący opracowania procedury analitycznej rozpoczyna się charakterystyką analizowanych próbek, po czym następuje zwięzły opis stanowiska badawczego.

W dalszej części tego rozdziału Doktorant w bardzo przejrzysty ale i szczegółowy sposób podaje warunki prowadzenia oznaczeń, analiz jakościowych i ilościowych. Uwzględnia przy tym wszystkie istotne parametry zarówno dotyczące wyznaczenia optymalnych parametrów prowadzenia oznaczeń ilościowych jak i – i to szczególnie pragnę podkreślić – charakterystykę metrologiczną opracowanej procedury. Proces walidacji jest wręcz wzorcowy a jego zwieńczeniem jest bardzo wyważony a związku z tym optymalnie stworzony budżet niepewności. Jest niezwykle ważną rzeczą (niestety często dość lekceważoną) udowodnienie miarodajności otrzymywanych wyników pomiarów. Bez podania wartości niepewności wynik jest tylko liczbą i nie spełnia kryteriów stawianych wynikowi pomiaru. Najoptymalniejszym sposobem oszacowania wartości niepewności jest wykorzystanie wyznaczonych parametrów walidacyjnych. Właśnie w ten sposób Doktorant wykonał to zadanie i potwierdził tym samym miarodajność otrzymanych wyników, a w konsekwencji późniejszego wnioskowania.

Zwianiem rozprawy są dwa końcowe podrozdziały Części doświadczalnej: Prezentacja i omówienie wyników oraz Posumowanie i wnioski. Zwłaszcza temu drugiemu powinna być, moim zdaniem, nadana ranga rozdziału. Prezentacja i omówienie wyników są przedstawione w sposób bardzo przejrzysty i merytorycznie poprawny. Doktorant żadnego z wyników nie podaje bez wartości rozszerzonej niepewności, co na pewno zasługuje na szczególne podkreślenie.

Pragę jednocześnie stwierdzić, że sformułowane wnioski są bardzo wyważone, ale zarazem i przekonujące, gdyż poparte bardzo rzetelnie zaplanowanymi i przeprowadzonymi badaniami.

W ramach realizacji pracy mgr inż. Michał Kubecki rozwiązał cały szereg problemów. Do Jego podstawowych osiągnięć należy zaliczyć:

1. określenie optymalnego zakresu temperatur dla powstawania poszczególnych związków z grupy BTEX i WWA,
2. wykazanie wpływu utwardzaczy stosowanych w produkcji mas odlewniczych na rodzaj i ilość uwalnianych w trakcie termicznego rozkładu związków z grupy BTEX,
3. opracowanie procedury analitycznej umożliwiającej ilościową analizę związków z grupy BTEX i WWA powstających w trakcie termicznej obróbki mas formierskich.

Chciałbym jednak zwrócić uwagę na pewne drobne niedociągnięcia i prosić o wyjaśnienie pewnych kwestii.

Uwagi merytoryczne

1. Czy zdaniem Doktoranta podawanie stwierdzenia „niebezpieczne zanieczyszczenia” jest poprawne? Czy samo zanieczyszczenie, zgodnie z definicją (np. WHO) nie jest już niebezpieczne? Proszę o komentarz.
2. Doktorant stosował w analizie ilościowej metodę wzorca wewnętrznego. Jako tego rodzaju wzorce wykorzystywał w przypadku analitów z grupy BTEX toluen-d8, natomiast w przypadku analitów z grupy WWA deuterowane analogi naftalenu, acetaftenu, fenantrenu, chryzenu i perylenu. Oczywiście w przypadku oznaczania analitów, których deuterowane analogi były wzorcem wewnętrznym oczywistą jest sposób obliczania wyników, natomiast nie znalazłem wyjaśnienia w pracy, który z deuterowanych WWA był wykorzystywany w analizie ilościowej związków, których odpowiednie deuterowane analogi nie były obecne w mieszaninie wzorcowej. Prosiłbym o wyjaśnienie tej kwestii.
3. Doktorant wyznaczał tzw. względne współczynniki odpowiedzi (RRF). Teoretycznie, gdy wzorcem wewnętrznym jest izotopowo znaczony odpowiednik analitu, wartość RRF powinna oscylować wokół wartości 1. Prosiłbym o ustosunkowanie się do otrzymanych wartości RRF, a także

o wyjaśnienie tak dużej rozbieżności w jego wartości dla poszczególnych stężeń – np. w przypadku fenantrenu: 1,1-1,7, czy w przypadku acenaftenu nawet: 1,3-2,2.

4. Rysunki 31-34 – przedstawiające zależności sumy mas uwalnianych związków w funkcji czasu – czy nie należało się pokusić o aproksymację punktów? Zwłaszcza, że z zupełnie teoretycznego punktu widzenia, można było do serii punktów dodać punkt (0,0).
5. Doktorant używa w znaczeniu etapu rozdzielania chromatograficznego słowa „rozdział”. Poprawne jednak jest stwierdzenie rozdzielanie.

W pracy nie zauważyłem natomiast błędów redakcyjnych, co świadczy o bardzo rzetelnym i uważnym sprawdzeniu tekstu przez Doktoranta.

Wymienione powyżej uwagi nie zmieniają mojej wysokiej oceny merytorycznej pracy. Pragnę podkreślić, bardzo przejrzysty sposób przedstawiania danych, jak i wysoko ocenić graficzną stronę pracy.

Praca w mojej ocenie spełnia aktualne wymagania merytoryczne i formalne Ustawy o Stopniach i Tytule Naukowym; wnoszę więc o dopuszczenie mgr inż. Michała Kubeckiego do kolejnych etapów przewodu doktorskiego.

 WYDZIAŁ CHEMICZNY
Katedra Chemii Analitycznej
Politechnika Gdańska
P. Konieczka
prof. dr hab. inż. Piotr Konieczka