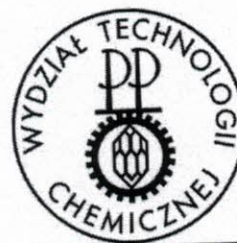




prof. dr hab. inż. Adam Voelkel  
POLITECHNIKA POZNAŃSKA  
WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ  
INSTYTUT TECHNOLOGII I INŻYNIERII CHEMICZNEJ  
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań  
tel. (61) 665-3687, fax (61) 665-3649  
E-mail: [Adam.Voelkel@put.poznan.pl](mailto:Adam.Voelkel@put.poznan.pl)  
<http://www.fct.put.poznan.pl>



Poznań, dn. 26.03.2018

## RECENZJA

pracy doktorskiej mgr Marleny Płonki

"Oznaczanie zanieczyszczeń form użytkowych środków ochrony roślin techniką chromatografii gazowej połączonej ze spektrometrią mas"

Promotor rozprawy: dr hab. Mieczysław Sajewicz

Promotor pomocniczy: dr Marek Miszczyk

Przedstawiona praca doktorska mgr Marleny Płonki poświęcona jest wykorzystaniu chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas w oznaczaniu zanieczyszczeń środków ochrony roślin. Mgr Marlena Płonka przedstawiła jasno sformułowane założenia pracy, które następnie były konsekwentnie realizowane. Konstrukcja i treść wszystkich części pracy jest podporządkowana realizacji przedstawionego celu badawczego.

Podjęte przez Autorkę pracy zagadnienie jest aktualne i istotne zarówno z poznawczego, jak i praktycznego punktu widzenia. Nowością jest wykorzystanie przez mgr M. Płonkę techniki chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas do **współoznaczania** jakościowego i ilościowego wybranych składników aktywnych oraz ich zanieczyszczeń w środkach ochrony roślin. Celem było opracowanie procedur pozwalających na wykonanie tego zadania w jednej analizie – jednym cyklu analitycznym. Istotną trudnością w wykonywaniu takich oznaczeń jest fakt, że główne składniki aktywne występują na wysokim poziomie stężeń, zaś zanieczyszczenia nierzadko w ilościach śladowych. Problemem jest także znaczny stopień złożoności matrycy – środka ochrony roślin. Mgr M. Płonka dokonała starannego doboru warunków pracy zarówno chromatografu gazowego, jak i spektrometru mac. Celem było uzyskanie satysfakcjonujących, wiarygodnych i ekonomicznie zadowalających procedur.

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska liczy 243 strony. Autorka zastosowała klasyczny, w zasadzie, podział pracy na *Wstęp pracy, Część literaturową, Cel pracy, Część doświadczalną, Wyniki badań i ich omówienie, Podsumowanie, Wnioski, Streszczenie w języku polskim, Streszczenie w języku angielskim, Literaturę, Oświadczenie, Dorobek naukowy,*



*Załączniki.* Mgr Płonka w swoim opracowaniu posłużyła się bogatą bazą literaturową. W swej pracy wykorzystwała łącznie 205 pozycji, w tym wiele pochodzących z ostatnich kilku lat.

We *Wstępie i Części literaturowej* mgr Martyna Płonka omówiła obszernie przedmiot i zakres badań. Znaczny fragment został poświęcony związkom aktywnym stosowanym w środkach ochrony roślin oraz potencjalnym zanieczyszczeniom. Cenne było uwypuklenie złożoności matrycy, w której należy dokonać oznaczenia, wobec obecności różnych środków wspomagających.

Mgr Marlena Płonka przygotowała i wykorzystwała do badań dwie nowe metody analityczne pozwalające na jednoczesne oznaczanie 12 związków aktywnych oraz 10 zanieczyszczeń (różnego pochodzenia) obecnych w szeregu zróżnicowanych środków ochrony roślin. Tok postępowania w doborze warunków w obu metodach był zgodny z ogólnymi zasadami chromatografii i spektrometrii mas. Ciekawe było uwzględnienie zasad Zielonej Chemii Analitycznej, co nie zawsze jest brane pod uwagę. Nowością była próba opracowania metod pozwalających na jednoczesne oznaczanie poszukiwanych składników przy uwzględnieniu dużego zróżnicowania charakteru składników oraz ich poziomów stężeń. Obie opracowane metody dały porównywalne wyniki. Jedna z nich zostanie wykorzystana do stworzenia bazy chromatogramów. Ma to pozwolić na porównywanie wyników dla badanych próbek środków ochrony roślin z chromatogramami preparatów referencyjnych, a w konsekwencji określenie źródła pochodzenia.

Mgr M. Płonka jest współautorką 3 publikacji w czasopismach z listy filadelfijskiej, 4 w czasopismach spoza niej oraz wielu wystąpień konferencyjnych.

Jak w każdej publikacji naukowej, tak i w pracy doktorskiej mgr Marleny Płonki znalazły się błędy, uchybienia oraz niefortunne sformułowania. W trakcie lektury omawianej pracy nasunęły mi się następujące uwagi i wątpliwości:

1. Str. 16 – Autorka zaniedbała wyjaśnienie terminu „sejfnier”. Jest on nieznanym poza środowiskiem osób związanych z przemysłem środków ochrony roślin. Wyszukałem iż „Terminem „sejfnier” określa się w prawie Unii „substancje lub preparaty, które dodaje się do środka ochrony roślin w celu wyeliminowania lub zmniejszenia fitotoksycznego działania środka ochrony roślin na niektóre rośliny”;
2. Str. 31, nie należy pisać o technikach chromatograficznych, prawidłowo – „techniki chromatografii”;
3. Str. 73 i następne, postępowanie dotyczące np. warunków pracy chromatografu gazowego jest z całą pewnością poprawne, ale to nie nowość naukowa a standardowe



- postępowanie. Podobnie w przypadku doboru warunków pracy spektrometru mas (str. 74);
4. Str. 78 – za dyskusyjne uważam użycie metody dodatku wzorca jako sposobu wyznaczania dokładności procedury.
  5. Str. 93 – rozumiem, że kolumnę kapilarną HP 5-MS UI wybrano na podstawie znajomości literatury oraz wcześniejszych doświadczeń. Czy w trakcie badań wykonano próbne oznaczenia na kolumnie innego typu? Czy w trakcie badań stosowano tylko jeden egzemplarz? Jeśli tak, to czy nie zaobserwowano zmiany sprawności kolumny w trakcie kolejnych pomiarów? Jeśli zmieniano kolumnę na inną tego samego typu, to czy sprawdzano „identyczność” tej nowej?
  6. Str. 97 – „Zastosowanie temperatury początkowej powyżej 60°C było nieuzasadnione z powodu braku rozdzielania TEA oraz NDMA względem acetonu, co ilustruje rysunek 27”. Na chromatogramie (rys. 27) nie znalazłem piku acetonu i trudno mi ocenić słuszność powyższego streszczenia.
  7. Str. 110, ostatnie zdanie. Chyba powinno być „... podczas ich opracowywania został zapewniony warunek, iż dla oznaczania ilościowego R powinno mieć wartość **nie mniej niż** od 0,9 do 1,0”.
  8. Str. 165 – we wzorach użyto symboli  $f_i$  oraz  $f$ . Autorka nie wyjaśniła, co to za współczynniki. Samo określenie współczynnik nie mówi nic. Czy są to współczynniki odpowiedzi detektora? Jaka jest zależność pomiędzy  $f_i$  a  $f$ ?
  9. Str. 172 i następne – przydałby się choć jeden chromatogram dla próbki rzeczywistej!

Wyniki uzyskane przez mgr Marlenę Płonkę pozwalają na stwierdzenie, że zrealizowała założone cele pracy. Jej pracę doktorską oceniam pozytywnie, pomimo wskazanych powyżej uwag, wątpliwości i pytań. Zawartość rozprawy doktorskiej wskazuje na znajomość tematu i umiejętność wykorzystania przez Autorkę stosowanego aparatu badawczego.

Stwierdzam, że ta rozprawa doktorska spełnia wymagania ustawy „O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki” z dnia 14 marca 2003 z późniejszymi zmianami. Wnoszę o dopuszczenie rozprawy do publicznej obrony.



Prof. dr hab. inż. Adam Voelkel