



Białystok 15.01.2019 r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Anny Baranik
„Nanokompozyty węglowe w zateżnieniu i oznaczaniu wybranych pierwiastków
śladowych”**

W ostatnich latach w literaturze światowej obserwuje się szybki rozwój badań związanych z syntezą materiałów o pożądanych właściwościach oraz ich nowymi obszarami zastosowań. Celem prac wielu grup badawczych jest uzyskanie materiałów selektywnych w stosunku do badanego analitu, charakteryzujących się szybką kinetyką reakcji, dużą powierzchnią właściwą, wysoką pojemnością sorpcyjną, możliwością łatwej regeneracji oraz prostym przygotowaniem. Ze względu na swoje właściwości grafen (G) i tlenek grafenu (GO) znalazły zastosowanie jako efektywne sorbenty wielu substancji organicznych, a po ich modyfikacji, również jonów metali. W ostatniej dekadzie do modyfikacji takich materiałów węglowych zaczęto wykorzystywać różnego typu nanomateriały.

Mgr Anna Baranik w swojej pracy doktorskiej podjęła się przygotowania i scharakteryzowania nowych nanokompozytów węglowych, opartych na grafenie i tlenku grafenu, w celu ich wykorzystania jako materiałów sorpcyjnych do wydzielania i wzbogacania wybranych pierwiastków śladowych z wód. Do modyfikacji materiałów węglowych zaproponowała zastosowanie nanocząstek tlenku ceru(IV) oraz tlenku glinu. Właściwości fizykochemiczne zsyntezowanych materiałów zbadała za pomocą szerokiej gamy technik analitycznych, które pozwoliły również na ocenę mechanizmu adsorpcji wybranych jonów metali. Badania prowadziła w kontekście ich praktycznego wykorzystania do wydzielania i wzbogacania chromu, selenu i arsenu z próbek wód przed ich oznaczaniem techniką rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej z dyspersją energii (EDXRF). Wykazała, że niektóre materiały mogą być zastosowane w analizie specyjnej chromu, arsenu i selenu. Tematyka badań prowadzonych przez mgr Annę Baranik wpisuje się w najnowsze trendy rozwoju chemii analitycznej, a zakres przeprowadzonych badań jest niezwykle obszerny, szczególnie biorąc pod uwagę liczbę analizowanych materiałów i pierwiastków. Rozprawa wykonana została w Zakładzie Chemii Analitycznej Wydziału Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach pod kierunkiem dr hab. Beaty Zawiszy, w zespole zajmującym się od wielu lat zagęszczaniem metali śladowych.

Ocena konstrukcji pracy i zakresu badań przedstawionych w rozprawie

Rozprawa doktorska mgr Anny Baranik została przedstawiona w formie oprawionego maszynopisu obejmującego 125 stron. Dodatkowo maszynopis zawiera pełne teksty publikacji, które powstały na podstawie badań Doktorantki. Układ pracy jest dosyć nietypowy, gdyż pracę rozpoczyna objaśnienie stosowanych skrótów i akronimów, następnie podany jest spis publikacji naukowych będących podstawą

rozprawy doktorskiej, streszczenie w języku polskim i języku angielskim, oraz dość obszerne wprowadzenie, stanowiące przegląd literatury na temat właściwości sorpcyjnych modyfikowanych materiałów węglowych i nanokompozytów węglowych oraz ich zastosowań do wydzielania jonów metali. Następnie umieszczono cel pracy, spis odczynników i sprzętu laboratoryjnego, rozdział zatytułowany „Synteza i charakterystyka nanokompozytów”, podsumowanie i wnioski, wykaz osiągnięć naukowych Doktorantki, spis literatury oraz wspomniane wcześniej pełne teksty publikacji. Bibliografia zawiera 310 aktualnych pozycji literaturowych.

We wprowadzeniu Autorka dość lakonicznie przedstawiła wybrane do badań pierwiastki: arsen, selen, chrom, miedź i ołów, a następnie zestawiała w tabeli zalety i wady różnych wariantów techniki mikroekstrakcji do fazy stałej. Zwięźle opisała również właściwości i zastosowania grafenu, zredukowanego tlenku grafenu i tlenku grafenu oraz węglowych materiałów nanokompozytowych. W 10 zestawieniach tabelarycznych, przygotowanych na podstawie przeglądu literatury, podała właściwości sorpcyjne materiałów węglowych oraz charakterystykę metod wzbogacania i oznaczania metali śladowych wykorzystujących materiały węglowe i nanokompozyty w wodach, próbkach środowiskowych i biologicznych.

Do części teoretycznej mam kilka uwag:

Doktorantka wnikliwie zapoznała się z literaturą dotyczącą metod wzbogacania pierwiastków na materiałach węglowych i ich nanokompozytach (o czym świadczy fakt, że w bibliografii rozprawy znajduje się na ten temat ponad 200 odnośników). W mojej ocenie brakuje jednak choćby krótkiego komentarza na temat problemów związanych ze stosowaną techniką oznaczania EDXRF (jednorodność badanych próbek, powtarzalność pomiarów, granice wykrywalności pierwiastków, czy problem interferencji poruszany w rozdziale 7.4 części eksperymentalnej). Warto byłoby również skrótowo przedstawić jakiego typu informacje charakteryzujące sorbenty można uzyskać za pomocą technik pomiarowych i metod stosowanych w eksperymentalnej części pracy. W końcowej części wprowadzenia brak jest choćby krótkiego uzasadnienia celu podjęcia badań, tym bardziej, że cel pracy sformułowany jest bardzo lakonicznie.

Badania własne mgr Baranik opisała w rozdziale 7. Rozdział ten został zatytułowany niezbyt fortunnie, gdyż oprócz opisu syntezy nanokompozytowych materiałów węglowych i ich charakterystyki, obejmuje on również optymalizację metod analitycznych oraz ich walidację. Doktorantka przeprowadziła syntezę następujących materiałów: grafenu z osadzonymi nanocząstkami tlenku ceru(IV) G/CeO_2 , nanografitu z osadzonymi nanocząstkami tlenku glinu $Al_2O_3/nano-G$, nanokompozytu tlenku grafenu z nanocząstkami tlenku ceru(IV) GO/CeO_2 , nanokompozytu tlenku grafenu z nanocząstkami tlenku glinu Al_2O_3/GO , a następnie zbadała ich właściwości fizykochemiczne technikami mikroskopowymi SEM i TEM, proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej, spektroskopii Ramanowskiej i EDXRF. W ten sposób potwierdziła obecność cząstek zawierających Ce i Al. osadzonych na arkuszach G i GO, utworzenie nanografitu w materiale $Al_2O_3/nano-G$ oraz krystaliczną strukturę CeO_2 i amorficzną Al_2O_3 .

W dalszej części pracy (rozdziały 7.1-7.3) Doktorantka opisała badania adsorpcji w warunkach statycznych wybranych jonów metali (kationy i/lub aniony) na zsyntezowanych sorbentach. Podczas optymalizacji ustaliła pH roztworu wybranych jonów, przy którym adsorpcja zachodzi najbardziej efektywnie, objętość próbki i czas kontaktu roztworu z sorbentem oraz zaproponowała rodzaje oddziaływań odpowiadających za wiązanie poszczególnych form jonów. Na podstawie izoterm Langmuira wyznaczyła pojemności sorpcyjne badanych materiałów. Porównanie otrzymanych wartości z danymi literaturowymi potwierdziło dość dobre właściwości sorpcyjne zsyntezowanych materiałów nanokompozytowych i ilościową sorpcję badanych jonów metali na niewielkiej masie sorbenta (1 mg) nawet z dużych objętości roztworów (250-500 mL). Ponieważ Doktorantka wyznaczyła w pracy izotermę Langmuira i Freundlicha (choć ich nie zaprezentowała), warto przypomnieć, że analiza parametrów izoterm pozwala na uzyskanie informacji o heterogeniczności energetycznej powierzchni badanych materiałów oraz o różnicach w powinowactwie analitów do badanych materiałów. Takie porównanie warto byłoby dla otrzymanych nanokompozytów przeprowadzić.

Rozdziały 7.4 i 7.5 poświęcone są problemom jednoczesnego oznaczania As i Pb oraz Cr w obecności CeO₂ techniką EDXRF. Mgr Baranik wykazała, że możliwy jest dokładny pomiar zawartości arsenu przy 5-krotnym nadmiarze ołowiu przy linii analitycznej K_α oraz ołowiu przy linii L_β. Oznaczanie chromu, z powodu interferencji pochodzących od linii ceru L_α i L_β, wymagało jego desorpcji z powierzchni sorbenta i oznaczenia inną techniką analityczną, w tym przypadku ICP-OES. Zaskakuje nieco umieszczenie wspomnianych rozdziałów w tym miejscu rozprawy, tym bardziej, że Doktorantka we wprowadzeniu nie poruszyła problemów oznaczania metali śladowych metodą EDXRF.

W dalszych rozdziałach pracy Doktorantka przedstawiła opis metody dyspersyjnej ekstrakcji do mikrofazy stałej (7.6), metody przepływowej (7.7) oraz charakterystykę analityczną metod oznaczania wybranych metali z wykorzystaniem zsyntezowanych sorbentów (7.9) i detekcją technikami EDXRF i ICP-OES. Również w tym przypadku kolejność zamieszczenia opisu badań jest dyskusyjna. Badania wpływu obcych jonów i kwasu humusowego na odzysk analitów, czyli badania selektywności metody, powinny znaleźć się w rozdziale 7.9 zamiast w 7.6. Wyniki te wymagają też dodatkowego komentarza. Czy wpływ wyższych stężeń jonów Al(III) i Fe(III) na odzyski badanych jonów metali (np. Cr(III), Cu(II) czy Se(IV)) jest efektem: a) strat analitów w wyniku współstrącania z wodorotlenkami glinu i żelaza(III), które zachodzi w środowisku obojętnym lub słabo kwasowym (pH 4-6.5); b) większego powinowactwa jonów obcych niż analitów do nanokompozytów i blokowania w ten sposób miejsc aktywnych; c) interferencji matrycowych podczas oznaczania analitów techniką EDXRF i/lub ICP-OES.

Doktorantka poprawnie przeprowadziła charakterystykę opracowanych metod analitycznych, obejmującą wyznaczenie granic wykrywalności i oznaczalności, zakresu liniowości krzywych kalibracyjnych, precyzji pomiarów, dokładności (na podstawie analizy CRM) i współczynników zateżenia. Wykazała również możliwość wykorzystania

zsyntezowanych materiałów do analizy specjacyjnej chromu ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{nanoG}$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GO}$, G/CeO_2), selenu (G/CeO_2 , GO/CeO_2) i arsenu ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GO}$), poprzez selektywne wydzielenie jednej formy oraz oznaczenie sumy obu form analitu. Praktyczną użyteczność opracowanych metod potwierdziła analizując różnego rodzaju wody. Na zakończenie tej części pracy Doktorantka zamieściła tabelę zawierającą porównanie metod literaturowych z metodami opracowanymi w pracy. Moim zdaniem nie należało w tym miejscu powielać danych z tabeli 4.3.2.3, lecz zamieścić parametry charakteryzujące opracowane metody i na ich podstawie przeprowadzić próbę powiązania właściwości fizyko-chemicznych nanokompozytów z ich właściwościami sorpcyjnymi w odniesieniu do badanych jonów. W przedstawionej dysertacji brak jest niestety ogólniejszej dyskusji wyników własnych badań.

Bardzo ciekawy jest króciutki rozdział 7.9.2, w którym zaprezentowano badania jednorodności rozmieszczenia mas sorbenta i zagęszczonych na nim jonów oznaczanych metali techniką $\mu\text{-EDXRF}$. Analiza obrazów mapowania filtrów z osadzonymi nanokompozytami prowadzi jednak do dyskusyjnych wniosków. Proszę o wyjaśnienie, jak niejednorodność osadzenia analitu na filtrze na powierzchni tlenku ceru (RSD stężenia na poziomie ok. 40%) przekłada się na powtarzalność i dokładność oznaczania pierwiastków stosowaną techniką.

Do tej części pracy mam jeszcze kilka innych pytań i komentarzy.

1. Dlaczego próbkę zawierającą anality dyspergowano przez 15-20 min z sorbentem, a dopiero następnie ustalano odpowiednie pH i mieszano przez 5 min? Przecież w takich warunkach sorpcja metali obcych występujących w próbce może zachodzić z wyższą efektywnością niż analitów.
2. Definicja współczynnika zateżenia w technice ICP-OES (równanie 7.9.4.2) będzie prawdziwa tylko w przypadku, gdy zatrzymywanie analitu na sorbencie i jego wymywanie będą ilościowe. Przedstawione w pracy wyniki pokazują, że to założenie nie zawsze jest prawdziwe (np. dane z rys. 7.3.1). Właściwszym podejściem byłoby obliczenie współczynnika zateżenia jak dla metody EDXRF (równanie 7.9.4.1).
3. Dlaczego przy interpretacji rysunku 7.9.3.1 jako źródło interferencji pochodzących od Ca podano folię mylarową, służącą do opakowania próbki, a nie jony Ca(II) występujące w materiale odniesienia? Takich pików nie rejestrowano dla próbek nanokompozytów (str. 51).
4. Wykaz osiągnięć naukowych Doktorantki powinien znaleźć się w materiałach dodatkowych, gdyż nie wchodzi w zakres oceny rozprawy.

Jak wcześniej wspomniałam, pracę kończą odbitki 4 prac współautorstwa mgr Anny Baranik opublikowanych w roku 2018 w czasopismach o wysokich współczynnikach oddziaływania: *Talanta*, *Microchimica Acta*, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, *Analytical Chemistry* (IF: 3,3-6,3). Przeczytałam je z wielkim zainteresowaniem i stwierdzam, że publikacje te mają wysoką wartość merytoryczną. Jestem przekonana, że opublikowane wyniki rozprawy znajdą oddźwięk w pracach innych badaczy prowadzących badania w tej dziedzinie. Chcę podkreślić, że zakres i liczba badań przeprowadzonych przez mgr Annę Baranik w trakcie wykonywania pracy doktorskiej

sa doprawdy imponujace, co swiadczy o jej pracowitości i docieklivosti. Podjecie przez Doktorantke problematyki opracowania nowoczesnych sorbentow jest uzasadnione i wazne, takze z praktycznego punktu widzenia, a praca doktorska zawiera wiele elementow nowosci naukowej. Za najwazniejsze osiagniecia Doktorantki uwazam:

- Przeprowadzenie syntezy nowych węgłowych nanomateriałów kompozytowych i potwierdzenie ich struktury i składu metodami instrumentalnymi
- Zbadanie właściwości sorpcyjnych zsyntezowanych nanokompozytów w stosunku do kilkunastu jonów metali i zoptymalizowanie warunków wydzielania wybranych metali na sorbentach
- Opracowanie i walidacja procedur analitycznych oznaczania jonów chromu, arsenu, seleniu, miedzi i ołowiu z użyciem techniki dyspersyjnej ekstrakcji do mikrofazy stałej na nanokompozytach węglowych i rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej z dyspersją energii oraz optycznej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (dla chromu).

Warto dodac, ze Doktorantka podjela trud przygotowania rozprawy doktorskiej w tradycyjnej formie, co jest znacznie bardziej pracowite niz przygotowanie jedynie komentarza do publikacji. Taka forma przygotowania rozprawy jest moim zdaniem bardziej wartosciowa i ksztaltujaca, gdyz wymaga od doktoranta bieglego poslugiwania sie specjalistycznym slownictwem w jezyku polskim oraz speelnienia okreslonych wymagan formalno-porzadkowych, organizatorskich, edytorskich i umiejetnosci komunikatywnego pisania. Staje sie takze dowodem jego wiedzy oraz orientacji w biezacym piśmiennictwie, dotyczacym reprezentowanej galęzi wiedzy. Mam zatem nadzieje, ze zamieszczone powyzej uwagi sklonia pania mgr Anne Baranik do jeszcze wnikliwszej analizy wynikow badan i pomoga w dalszym rozwoju naukowym.

Ocena redakcyjnej strony pracy

Praca przygotowana jest starannie, bogato ilustrowana, napisana na ogol poprawnym jezykiem, chociaz wystepuja liczne bledy literowe i interpunkcyjne. Piśmiennictwo cytowane jest poprawnie. Uwagi dotyczace kolejnosci zamieszczenia w rozprawie rozdzialow przedstawilam powyzej.

Wnioski

Wszystkie zalozone cele pracy Doktorantka w pelni zrealizowala, a sformulowane wnioski sa w pelni udokumentowane wynikami przeprowadzonych badan. Dysertacja stanowi oryginalne rozwiazanie problemu naukowego, wykazuje ogolna wiedze Doktorantki oraz umiejetnosc samodzielnego prowadzenia przez nia badan naukowych, spelnia zatem wymagania stawiane pracom doktorskim okreslone w art. 13 *Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym z dnia 14 marca 2003 r.* Wnosze zatem do Rady Wydzialu Matematyki, Fizyki i Chemii US o dopuszczenie pani mgr Anny Baranik do dalszych etapow przewodu doktorskiego.

Ponadto, z uwagi na wysoką wartosc merytoryczną pracy oraz opublikowanie jej wynikow w uznanych czasopismach, stawiam wniosek do Wysokiej Rady o wyroznienie rozprawy.

Bogdan Lipinski 5