



Wrocław, 4 stycznia 2019 r

dr hab. inż. Piotr Jamróz
Zakład Chemii Analitycznej i Metalurgii Chemicznej
Wydział Chemiczny, Politechnika Wroclawska
Wyb. St. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław
e-mail: piotr.jamroz@pwr.edu.pl
tel. 071 320 38 07, fax 071 320 38 07

Recenzja rozprawy doktorskiej pani **mgr Anny Baranik**, pt.

NANOKOMPOZYTY WĘGLOWE W ZATĘŻANIU I OZNACZANIU WYBRANYCH PIERWIASTKÓW ŚLADOWYCH

Zrealizowanej w Uniwersytecie Śląskim w Katowicach,
Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii,
Zakład Chemii Analitycznej,

pod kierunkiem **dr hab. Beaty Zawiszy**

Recenzowana rozprawa doktorska pani mgr Anny Baranik jest związana z zastosowaniem nowego typu nanokompozytów węglowych na bazie grafenu, tlenku grafenu i nanografitu do potencjalnego zastosowania w chemii analitycznej, tj. do zatężenia form kationowych i anionowych wybranych metali. Podjęta tematyka pracy wpisuje się w aktualną koncepcję zielonej chemii analitycznej i dotyczy poszukiwania nowych, selektywnych i tanich nanomateriałów o dużej pojemności sorpcyjnej, które będzie można zastosować jako sorbenty np. w dyspersyjnej ekstrakcji do mikrofazy stałej (DMSPE) i/lub ekstrakcji do fazy stałej (SPE).

Metody wytwarzania nanomateriałów o pożądanym właściwościach granulometrycznych, katalitycznych, adsorpcyjnych oraz biomedycznych należą obecnie do najważniejszych wyzwań współczesnej nanotechnologii. Najbardziej obiecującymi typem nanomateriałów są nanokompozyty, które są złożone z



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

nanocząstek rozproszone w różnych matrycach. Zastosowanie oraz stabilność nanokompozytów są związane z właściwościami nanocząstek wchodzących w ich skład oraz z rodzajem stosowanych matryc. Dlatego też ważne jest poszukiwanie nowych rodzajów nanokompozytów, które wykazywałyby własności lepsze (i/lub komplementarne) niż poszczególne ich składniki oraz umożliwiłyby praktyczne zastosowanie nanocząstek.

W odniesieniu do niniejszej pracy doktorskiej, pani mgr Anna Baranik po raz pierwszy otrzymała i scharakteryzowała nowego typu nanokompozyty grafenu (G), nanografitu (nano-G) i tlenku grafenu (GO) modyfikowane tlenkiem glinu (III) Al_2O_3 i tlenkiem ceru (IV) CeO_2 . W sumie pani Anna Baranik otrzymała 4 nanokompozyty: nano-G/ Al_2O_3 , GO/ Al_2O_3 , G/ CeO_2 , GO/ CeO_2 . Nanokompozyty te zostały użyte jako sorbenty do zatężania i oznaczania ultraśladowych zawartości jonów: As(V), Cr(III), Cu(II), Se (IV) i Pb (II) w rzeczywistych próbkach wód. Ostatecznie do ich oznaczenia zostały zastosowane następujące techniki analityczne: rentgenowska spektrometria fluorescencyjna z dyspersją energii (EDXRF) oraz optyczna spektrometria emisyjna we wzbudzeniu w plazmie sprzężonej indukcyjnie (ICP-OES). Z kolei procesy sorpcji jonów na nanokompozytach wyznaczono stosując technikę ICP-OES. Na uwagę zasługuje fakt, że sam wybór techniki EDXRF do oznaczenia pierwiastków znacznie skrócił czas analizy.

Wybór tematyki badawczej zaprezentowany w pracy doktorskiej jest o tyle ważny, ponieważ właściwe przygotowanie próbek do pomiarów stanowi obecnie jeden z najważniejszych elementów procedury analitycznej oznaczania pierwiastków. Od tej części procedury analitycznej często zależy czy otrzymane wyniki analiz będą wiarygodne. Ta część procedury analitycznej jest zwykle najbardziej czasochłonna i podatna na szereg zakłóceń. Obecnie sam sprzęt pomiarowy charakteryzuje się zwykle wysoką precyzją pomiarową. Niestety może być on podatny na szereg interferencji, w tym efektów matrycowych pochodzących od składników próbek. Opracowanie szybkich, tanich i wydajnych procedur rozdzielania i zatężenia analitów, np. opartych na nanokompozytach węglowych, może pozwolić na ultraczułe, precyzyjne i dokładne oznaczanie pierwiastków w szeregu próbkach o skomplikowanej matrycy.

Otrzymane i scharakteryzowane tutaj nanomateriały prawdopodobnie będzie można także zastosować, np. w inżynierii środowiska do oczyszczania wód, w metalurgii chemicznej do odzyskiwania cennych metali, a także w inżynierii chemicznej np. w katalizie (po modyfikacji), co znacznie zwiększa charakter użytkowy pracy doktorskiej.

Uwagi szczegółowe

Układ pracy doktorskiej pani Anny Baranik jest typowy. Praca o objętości 125 stron składa się z wprowadzenia, zawierającą część teoretyczną pracy oraz z części

doświadczalnej, będącej szczegółowym omówieniem i prezentacją wyników badań doświadczalnych. W pracy znalazły się też spis stosowanych skrótów, streszczenia w języku polskim i angielskim, cel pracy, spis cytowanej literatury oraz podsumowanie i wnioski. Dodatkowo w pracy zostały zamieszczone przedruki 4 publikacji, które przeczytałem z wielką przyjemnością.

Informację zawarte we wstępie teoretycznym oceniam bardzo dobrze. W tej części pracy zostały omówione różne techniki mikroekstrakcji do fazy stałej (SPME), metody otrzymywania grafenu, tlenków grafenu, zmodyfikowanego tlenku grafenu oraz stosownych nanokompozytów opartych na grafenie i tlenku grafenu. Do najważniejszych elementów części teoretycznej mogę zaliczyć przegląd literaturowy dotyczący własności różnych sorbentów nanowęglowych, warunków sorpcji oraz ich pojemności sorpcyjnej w stosunku do wybranych jonów metali. Ta część wstępu teoretycznego jest najbardziej cenna, ponieważ w sposób zwarty są omówione zagadnienia będące bezpośrednim tematem pracy doktorskiej. Jest także istotnym odnośnikiem do badań, które zostały przeprowadzone w tej pracy.

W dalszej części pracy doktorskiej zaprezentowano cel pracy. Wydaje mi się, że cel pracy mógłby być trochę bardziej rozbudowany, ponieważ dalsza lektura tekstu rozprawy, tj. części doświadczalnej, wskazuje, że ilość zrealizowanych celów (problemów analitycznych) jest znacznie większa niż zaprezentowana w tym punkcie. Dodatkowo w tej części brakuje mi zakresu pracy doktorskiej.

W kolejnym rozdziale są szczegółowo opisane procedury otrzymywania nanokompozytów grafenu, nanografitu i tlenku grafenu z Al_2O_3 oraz CeO_2 oraz charakterystyka tak otrzymanych nanomateriałów. Na uwagę zasługuje zastosowanie szeregu technik badawczych stosowanych w nanotechnologii do wyznaczania struktury oraz składu chemicznego otrzymanych nanomateriałów. Do obrazowania kształtu i wielkości nanostruktur została użyta skaningowa/transmisyjna mikroskopia elektronowa (SEM/TEM) wraz z EDS do analizy elementarnej nanokompozytów. Dodatkowo zastosowano proszkową dyfrakcję promieni rentgenowskich (XRD), EDXRF oraz spektroskopię Ramana (RS) odpowiednio do analizy składu fazowego i pierwiastkowego próbek oraz budowy chemicznej tak otrzymanych nanokompozytów. Analizując tą część pracy mam pytania. W jaki sposób zoptymalizowano temperatury prażenia otrzymanych nanokompozytów (str. 43-45)? Co było tutaj krytycznym parametrem? Być może zwiększenie temperatury prażenia pozwoliłoby otrzymać krystaliczne fazy Al_2O_3 naniesione na grafenie/tlenku grafenu. Wydaje się, że zastosowanie analizy termicznej (lub skaningowej kalorymetrii różnicowej) surowych próbek nanokompozytów pozwoliłoby określić temperaturowe przemiany chemiczne/fizyczne zachodzące w nanokompozytach oraz ich stabilność temperaturą. Być może pozwoliłoby to na otrzymanie różnych rodzajów nanokompozytów. W pracy otrzymano też nanokompozyt nanografitu z Al_2O_3 . Jako substancja wyjściowa zastosowano grafen o rozmiarze płatek 8 nm.

Dlaczego w tym przypadku nie możemy mówić o nanokompozycie grafen/ Al_2O_3 ? Czy temperatura ogrzewania nanokompozytu była za wysoka, że w takich warunkach doszło do sklejania się płatków grafenów, co w konsekwencji prowadziło do powstania nanografitu? Ogólniejsze pytanie dotyczy różnic we właściwościach pomiędzy nanografitem a grafenem? Która struktura jest lepsza, jeżeli chodzi o własności sorpcyjne?

Następny rozdział dotyczy badań sorpcji jonów metali (w formie kationowej i anionowej) na wcześniej otrzymanych 4 nanokompozytach. Optymalizowano tutaj: pH roztworu, objętości próbki i czas kontaktu analitu z nanokompozytami na procesy sorpcji. Wyznaczono maksymalne pojemności sorpcyjne oraz określono, jaki jest charakter oddziaływań w procesie sorpcji. Sorpcja jest dobrze opisywana przez izotermę Langmuira i ma charakter głównie chemiczny. Wyniki uzyskane w tej części są bardzo cenne, ponieważ pozwoliły określić warunki, w jaki sposób można rozdzielać i zatężyć anality na otrzymanych nanokompozytach oraz umożliwiły określenia warunków do przeprowadzenia analizy specjacyjnej.

W następującym rozdziale jest opisany typowy problem analityczny związany z nakładaniem się linii w EDXRF przy jednoczesnym oznaczaniu As(V) i Pb(II). Problem ten został rozwiązany przez wybór linii analitycznych As i Pb inne niż powszechnie stosowane i okazał się bardzo trafny, na co wskazują wyniki badań odzysków As(V), nawet przy 5-krotnym nadmiarze Pb(II). W przypadku oznaczania Cr(III) za pomocą EDXRF przy zastosowaniu nanokompozytów zawierających CeO_2 , niestety problem wyboru linii nie udało się rozwiązać ze względu na silne koincydencje linii Cr z liniami Ce. W tym przypadku jony Cr(III) wymywano z nanokompozytu za pomocą HNO_3 a ostatecznie ich stężenie końcowe po wymyciu określono za pomocą ICP-OES. Wyniki wskazują, że otrzymane nanokompozyty mogą także być z powodzeniem stosowane do ultraczułego oznaczania pierwiastków za pomocą techniki ICP-OES po ich uprzednim zatężeniu na analizowanych nanokompozytach a następnie wymyciu. Rozszerza to w znaczny sposób zastosowanie nanokompozytów do przygotowania próbek do pomiaru nie tylko za pomocą EDXRF a także ICP-OES i mam nadzieję, że procedury analityczne oparte na DMSPE/ICP-OES zostaną wkrótce opracowane dla innych pierwiastków niż Cr.

Ostatecznie otrzymane nanokompozyty zostały użyte do ultraczułego oznaczenia wybranych jonów, tj. As(V), Cu(II), Cr(III), Pb(II), Se (IV) w rzeczywistych próbkach wód za pomocą DMSPE połączonego z EDXRF jako techniką pomiarową. Wymagało to opracowanie procedur analitycznych i sprawdzenia czy powszechnie występujące składniki mineralne wód (jony – kationy i aniony) oraz kwasy humusowe nie przeszkadzają w ww. oznaczeniach. W przypadku jonów Cr(III) została opracowana procedura oznaczania tego pierwiastka przy pomocy DMSPE/ICP-OES. Określono także procedury analizy specjacyjnej As, Cr i Se, tj. oznaczania As(III), As(V), Se(IV), Se(VI), Cr(III) i Cr(VI) za pomocą metody

DMSPE/EDXRF. Wyznaczono także parametry analityczne (granice wykrywalności i oznaczalności, liniowość wskazań, precyzja, dokładność, współczynnik zatężenia) metody DMSPE/EDXRD i DMSPE/ICP-OES. Wyniki wskazują na możliwość ultraczułego oznaczania wybranych pierwiastków (lub ich form specyjalnych) na poziomie czasami niższym niż pozwala na to technika spektrometrii mas sprzężona z plazmą wzbudzoną indukcyjnej (ICP-MS), która można obecnie uznać za jedną z najbardziej czułych metod stosowanych w analizie pierwiastkowej. Ta część rozprawy doktorskiej jest najciekawsza i najważniejsza, ponieważ pokazuje praktyczne zastosowanie 4 otrzymanych nanokompozytów, tj. do ultraczułej analizy pierwiastkowej wód.

Inne pytania/uwagi do części eksperymentalnej:

- Czy granice wykrywalności (LOD) – wzór 7.9.1.2 na str. 84 liczono dla techniki ICP-OES w oparciu o jeden punkt pomiarowy i tzw. ślepą próbę? Może lepszą metodą wyznaczenia LOD byłaby klasyczna definicja LOD (oczywiście uwzględniające odp. zatężenie próbki) oparta na odchyleniu standardowym tła (σ) i czułości (S) wyznaczonej z krzywej kalibracyjnej, tj. $LOD=3\sigma/S$;
- Na str. 81 w tabeli 7.8.2, może lepiej zamiast „czas gotowania” użyć sformułowanie „czas ogrzewania”;
- Str. 90. Może lepiej zamiast „dokładność obliczono za pomocą analizy certyfikowanych materiałów odniesienie (CRM)” użyć „dokładność ... określono za pomocą” ;
- Str. 74-76. Tabele 7.6.2-7.6.6 Podpis w tych tabelach powinien być inny niż „dodana sól”, ponieważ tabele te zawierają także kwas humusowy (HA);
- Str. W Tabelach 7.9.1.1-7.9.1.5 Współczynnik korelacji to R^2 ?

Praca kończy się krótkim podsumowaniem, które zostało sformułowane poprawnie i treściwie. Dodatkowo w tej części znalazły się wnioski. Są one jak najbardziej trafne.

Na samym końcu pracy znalazł się spis literatury cytowanej. Źródła literaturowe zostały poprawnie dobrane i cytowane. Pani mgr Anna Baranik cytuje 310 pozycji literaturowych bezpośrednio związanych z tematyką pracy doktorskiej.

W pracy można znaleźć kilka błędów stylistycznych i tzw. niefortunne sformułowania. Nie mają one żadnego wpływu na wysoką ocenę pracy doktorskiej. Praca została napisana poprawną polszczyzną.

Na samym końcu należy nadmienić, że pani Anna Baranik jest współautorką 5 publikacji naukowych (sumaryczny współczynnik oddziaływania IF tych prac wynosi 24,3) oraz wielu wystąpień na konferencjach krajowych i zagranicznych. Jej działalność naukowa była także wyróżniona na dwóch konferencjach. Prace jej

były cytowane odpowiednio 40 i 44 razy, a wskaźnik (indeks) Hirscha h wynosi odpowiednio 2 i 3 (według baz Web of Science WoS i Scopus). Biorąc pod uwagę, że większość prac została opublikowana w 2018 r., ww. wskaźniki są więcej, niż mocno zadawalające.

Podsumowanie

Praca stanowi oryginalne rozwiązanie zagadnienia naukowego dotyczącego syntezy nowego typu nanokompozytów węglowych, ich charakterystyki oraz zastosowania do zateżania/oznaczania pierwiastków za pomocą DMSPE/EDXRD i DMSPE/ICP-OES. Praca doktorska ma charakter interdyscyplinarny, tj. jest na pograniczu chemii analitycznej oraz nanotechnologii.

Do najciekawszych i najważniejszych osiągnięć pani mgr Anny Baranik, zaprezentowanych w pracy doktorskiej mogą zaliczyć:

- Otrzymywanie i charakterystykę nowych nanokompozytów opartych na grafenie, tlenku grafenu i nanografitu modyfikowanych odpowiednimi tlenkami glinu i ceru Al_2O_3 i CeO_2 ;
- Możliwość zastosowania nowych sorpcyjnych nanokompozytów opartych na grafenie i tlenku grafenu nie tylko w układach dyspersyjnych, a także w przepływowych;
- Opracowanie procedur oznaczania wybranych pierwiastków (As, Cr, Cu, Pb, Se) w próbkach wód za pomocą DMSPE/EDXRF i Cr za pomocą DMSPE/ICP-OES;
- Opracowanie procedur oznaczania wybranych form specjacyjnych As, Cr i Se w próbkach wód za pomocą DMSPE/EDXRF.

Ze względu na wysoki poziom naukowy przeprowadzonych prac badawczych oraz ich nowatorski charakter, których odzwierciedleniem są 4 publikację z listy JCR o sumarycznym współczynniku oddziaływania (IF) równym 19,50 (co daje średni IF równy 4,9 na publikacje) w najbardziej renomowanych czasopismach związanych z chemią analityczną (*Analytical Chemistry, Analytical and Bioanalytical Chemistry, Microchimica Acta, Talanta*) **wnoszę o wyróżnienie pracy doktorskiej**. Dodatkowo praca doktorska pani mgr Anny Baranik wpisuje się w nowoczesny trend chemii analitycznej dotyczący poszukiwania nowych nanomateriałów sorpcyjnych do rozdzielania oraz zateżenia jonów pierwiastków i ma charakter interdyscyplinarny. Uzyskane wyniki badań doświadczalnych mogą mieć wpływ na rozwój nie tylko chemii analitycznej, ale także na rozwój innych dziedzin, np. inżynierii środowiska, nanotechnologii, inżynierii chemicznej, metalurgii, gdzie ww. nanokompozyty węglowe mogą znaleźć potencjalne zastosowanie. Zwiększa to charakter użyteczny pracy doktorskiej. Pozwala także nakreślić dalsze kierunki badawcze, wychodzące poza chemię analityczną.

Podsumowując stwierdzam, że przedstawiona przez panią mgr Annę Baranik rozprawa doktorska pod tytułem „NANOKOMPOZYTY WĘGLOWE W ZATĘŻANIU I OZNACZANIU WYBRANYCH PIERWIASTKÓW ŚLADOWYCH” zawiązką spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim określone w ustawie z dnia 14.03.2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 z 2003 r. z późniejszymi zmianami) i wnioskuję o dopuszczenie pani mgr Anny Baranik do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Wnoszę także o wyróżnienie pracy doktorskiej.

4 stycznia 2019


Piotr Jamróż