

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Marcina MUSIELAKA

pt.: „Modyfikowane nanomateriały węglowe w adsorpcji i oznaczaniu śladowych ilości metali techniką rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej z całkowitym odbiciem promieniowania”.

Uwagi wstępne

Przedstawiona do recenzji praca doktorska mgr Marcina MUSIELAKA, wykonana w Instytucie Chemii Wydziału Nauk Ścisłych i Technicznych Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach pod kierunkiem prof. dr hab. Rafała Sitko, jest ukierunkowana na wykorzystanie modyfikowanych nanomateriałów węglowych w analityce śladowych ilości metali techniką rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej z całkowitym odbiciem promieniowania.

W analizie ultraśladowej i śladowej najczęściej wykorzystuje się techniki spektrometrii atomowej oraz ich sprzężenia ze spektrometrią mas. W grupie tej szczególnie techniki sprzężone cechują się znakomitymi parametrami analitycznymi, które niestety ulegają pogorszeniu w przypadku analizy próbek o skomplikowanych matrycach. Często w takich układach niemożliwe jest przeprowadzenie analizy ilościowej bez włączenia w procedurę analityczną etapu rozdzielania/wzbogacania analitu. Alternatywnym rozwiązaniem jest zastosowanie rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej z całkowitym odbiciem promieniowania (TXRF). Technika ta umożliwia osiągnięcie granic wykrywalności na poziomie poniżej $\mu\text{g/L}$ dla próbek ciekłych o bardzo małej objętości, co ma szczególnie duże znaczenie w analizie biochemicznej. Uzyskanie tak niskich granic wykrywalności w spektrometrii TXRF możliwe jest dzięki specjalnej konstrukcji układu pomiarowego, w której to promieniowanie pierwotne pada na reflektor kwarcowy pod bardzo niewielkim kątem, na którym deponuje się badaną próbkę. Pomimo tych nowatorskich rozwiązań technicznych konieczne jest wstępne przygotowanie próbek w celu usunięcia

składników matrycowych przed pomiarem, obejmujące etap wzbogacania/rozdzielania analitu z wykorzystaniem zjawisk fizykochemicznych. W tę tematykę badawczą wpisuje się recenzowana praca doktorska mgr Marcina MUSIELAKA. Praca ma charakter doświadczalny, wyniki swoich badań Doktorant przedstawił w postaci sześciu artykułów naukowych z listy filadelfijskiej, które są spójne tematycznie i stanowią podstawę dysertacji, co dopuszcza art. 13 aktu prawnego „Ustawa o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki”. Materiał badawczy został już zrecenzowany na etapie zatwierdzania publikacji do druku, zatem moja rola sprowadza się do oceny formalnej i merytorycznej badań opisanych w publikacjach i treści pracy doktorskiej napisanej samodzielnie przez Doktoranta.

Ocena formalna

Poniżej prace naukowe będące podstawą recenzowanej pracy doktorskiej:

1. **M. Musielak**, A. Gagor, B. Zawisza, E. Talik, R. Sitko, Graphene oxide/carbon nanotubes membranes for highly efficient removal of metals ions from water, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 11 (2019) 28582-28590.
2. **M. Musielak**, K. Kocot, B. Zawisza, E. Talik, E. Margui, I. Queralt, B. Walczak, R. Sitko, Ultratrace determination of metal ions using graphene oxide/carbon nanotubes loaded cellulose membranes and total-reflection X-ray fluorescence spectrometry: A green chemistry approach, *Spectrochimica Acta Part B*, 177 (2021) 106069.
3. R. Sitko, **M. Musielak**, M. Serda, E. Talik, A. Gagor, B. Zawisza, M. Malecka, Graphene oxide decorated with fullerene nanoparticles for highly efficient removal of Pb(II) ions and ultrasensitive detection by total-reflection X-ray fluorescence spectrometry, *Separation and Purification Technology*, 277 (2021) 119450.
4. R. Sitko, **M. Musielak**, M. Serda, E. Talik, B. Zawisza, A. Gagor, M. Malecka, Thiosemicarbazide-grafted graphene oxide as superior adsorbent for highly efficient and selective removal of mercury ions from water, *Separation and Purification Technology*, 254 (2021) 117606.
5. **M. Musielak**, M. Serda, R. Sitko, Ultrasensitive and selective determination of mercury in water, beverages and food samples by EDXRF and TXRF using graphene oxide modified with thiosemicarbazide, *Food Chemistry*, 390 (2022) 133136.
6. **M. Musielak**, M. Serda, E. Talik, A. Gagor, J. Korzuch, R. Sitko, R. Sitko, Highly selective and sensitive determination of mercury ions by total-reflection X-ray fluorescence spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 36 (2021) 1533.

Zostały one opublikowane w latach 2019 - 2021. Ich sumaryczny współczynnik oddziaływania IF wynosi 38,671 natomiast sumaryczna ilość punktów MNISW to 880. Uważam, że obywa wskaźniki są na bardzo dobrym poziomie. Należy tutaj wspomnieć, że cały dorobek Doktoranta to osiem prac, wszystkie znajdują się na liście filadelfijskiej, ich Indeks Hirscha wynosi 4 a liczba cytowań 137. Są to w większości prace niedawno opublikowane, natomiast praca z roku 2016 była już cytowana 68 razy, co świadczy o dużym zainteresowaniu prowadzoną tematyką badawczą. Dodatkowo, wyniki badań stanowiące podstawę rozprawy doktorskiej mgr Marcina MUSIELAKA zostały zaprezentowane na licznych konferencjach naukowych o zasięgu krajowym i międzynarodowym w postaci posterów (14) i wystąpień ustnych (9). Doktorant brał czynny udział w realizacji projektów badawczych jako wykonawca, odbył dwutygodniowy staż zagraniczny w ramach realizacji bilateralnego projektu NCBR PL-RPA2/04/DRHTeas/2019, Post Harvest and Wine Technology Division, Agricultural Research Council, Infrutec-Nietvoorbij, Stellenbosch, RPA. Jest laureatem licznych, jak na tak młodego badacza nagród i wyróżnień (5), jest także współautorem patentu (patent nr 231404).

Praca doktorska mgr Marcina MUSIELAKA to 122 stronicowy uporządkowany materiał, który ma klasyczny układ, zawierający typowe dla takich prac rozdziały, takie jak: spis stosowanych akronimów, streszczenie w języku polskim i angielskim, wykaz publikacji stanowiących rozprawę doktorską, wprowadzenie literaturowe, które przedstawia aktualny stan wiedzy w obszarze prowadzonych badań, cel naukowy rozprawy doktorskiej, opis uzyskanych wyników pracy badawczej, podsumowanie i wnioski końcowe, bibliografię, a także rozdział zawierający przedruki publikacji naukowych stanowiące podstawę rozprawy doktorskiej wraz z oświadczeniami współautorów, Curriculum Vitae Autora oraz zebrane wiadomości dotyczące Jego aktywności naukowej.

W rozdziale zatytułowanym *Wstęp*, zawartym na 11 stronach, Doktorant scharakteryzował nanomateriały węglowe, opisał ich właściwości, metody ich modyfikacji oraz przedstawił w sposób zwięzły problemy związane z analizą śladową próbek ze złożoną matrycą z zastosowaniem metod spektrometrii atomowej oraz możliwości ich rozwiązania poprzez wprowadzenie w procedurze analitycznej dodatkowego etapu wzbogacania/rozdzielania analitów oraz zastosowanie nanomateriałów węglowych a także techniki rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej z całkowitym odbiciem promieniowania TXRF. Doktorant w tej części, w sposób wyczerpujący, cytuje 166 pozycji literaturowych, które obrazują w sposób rzetelny wiedzę w tematyce będącej przedmiotem dysertacji. Ta część pracy jest napisana w sposób bardzo zwięzły i zrozumiały, choć w moim odczuciu brakuje tutaj głębszej dyskusji nt. struktury nanomateriałów węglowych, ich funkcjonalizacji kowalencyjnej i niekowalencyjnej, czy choćby

roli związków interkalacyjnych w modyfikacji grafenu, czy też wpływu chiralności nanorurek węglowych na ich podatność na modyfikacje.

Główny rozdział pracy dotyczący opisu wyników prowadzonych badań jest poprzedzony krótkim sformułowaniem celu pracy, bez rozbijania go na cele szczegółowe. Uważam, że zarówno zakres zaplanowanych jak i przeprowadzonych w pracy badań pozwolił na realizację postanowionego celu, a tezy pracy zostały właściwie sformułowane.

Opis wyników badań jest podzielony na trzy części związane z zakresem prowadzonych badań: wytwarzaniem i charakterystyką absorpcyjną membran z utlenionego grafenu i nanorurek węglowych, modyfikacją utlenionego grafenu hydroksyfulerenem, modyfikacją utlenionego grafenu i nanorurek węglowych tiosemikarbazydem oraz zastosowaniem uzyskanych materiałów w etapie wzbogacania/rozdzielania wybranych analitów przed ich oznaczeniem techniką TXRF.

Pracę doktorską kończy bardzo syntetyczne Podsumowanie i wnioski zamieszczone na dwóch stronach, bibliografia, a także oświadczenia współautorów poszczególnych prac. Oświadczenia pokazują znaczący udział Doktoranta w powstawaniu danych prac, zarówno na etapie prac badawczych związanych z uzyskaniem i charakterystyką fizykochemiczną zmodyfikowanych nanomateriałów węglowych oraz optymalizacją procesów adsorpcji wybranych analitów, jak i na etapie opracowania koncepcji badań i samych wyników do sporządzenia manuskryptów publikacji. Doktorant, w cyklu publikacji będących podstawą rozprawy, jest pierwszym autorem w czterech z nich, co świadczy o jego wiodącym udziale.

Rozprawa doktorska jest napisana poprawnym językiem, Doktorant posługuje się też poprawną nomenklaturą chemiczną. Zdarza się, że Autor rozprawy stosuje skróty myślowe a także niewielkie błędy typu literówki, ale w żaden sposób nie umniejszają one wartości naukowej Jego pracy doktorskiej. Z przyczyn formalnych muszę wspomnieć o kilku uwagach, jakie nasunęły mi się po zapoznaniu się z pracą. Nazwa „tlenek grafenu” jest kalką z języka angielskiego, stosowanie jej niejako jest usprawiedliwione wyjaśnieniem Autora na stronie 10-ej dysertacji. Sformułowanie „Analizę ilościową prowadzono z wykorzystaniem wykresu kalibracyjnego oraz metodą wzorca wewnętrznego bez konieczności przygotowania próbek wzorcowych”, str. 24, jest niepoprawne. Wartości pH podawane są bez wskaźnika, czy pH dotyczy stanu początkowego procesu adsorpcji czy też układu będącego w stanie równowagi kinetycznej? Nie podano metody wyliczania pojemności adsorpcyjnej dla badanych układów adsorpcyjnych, również nie jest podana jakakolwiek statystyka dla tej czynności. Wyrażenie „zateżanie jonów” jest niepoprawne, bardziej odpowiednim wyrażeniem jest „wzbogacanie analitu”. Ocena formy chemicznej analitu, w której występuje po procesie adsorpcji, na granicy faz, też nie może być arbitralna, forma chemiczna może ulec zmianie w stosunku do tej w roztworze wyjściowym, przed procesem adsorpcji. Technikami, o których wspominał Autor

dysertacji oznaczamy metale a nie jony metali, co zostało niepoprawnie zastosowane w pracy doktorskiej.

Ocena merytoryczna

W ramach badań doświadczalnych recenzowanej pracy doktorskiej, nakreślonych postawionymi tezami, uzyskano szereg nanomateriałów węglowych, tj. membrany z utlenionego grafenu i nanorurek węglowych (GO/CNT), utleniony grafen modyfikowany hydroksyfulerenem (GO-C₆₀(OH)₂₂) oraz nanorurki węglowe i utleniony grafen modyfikowane tiosemikarbazydem (CNT-TSC oraz GO-TSC). Morfologię, strukturę i skład chemiczny otrzymanych adsorbentów scharakteryzowano technikami spektroskopii w podczerwieni oraz spektroskopii Ramana, spektroskopii fotoelektronów, skaningowej mikroskopii elektronowej, dyfrakcji rentgenowskiej oraz rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej. W kolejnym etapie prac doświadczalnych zbadano wpływ podstawowych parametrów na wielkość i selektywność adsorpcji: wpływ pH, zbadano kinetykę adsorpcji, pojemności adsorpcyjne, wpływ siły jonowej i jonów współistniejących na wielkość adsorpcji wybranych jonów metali. Membrany GO/CNT wykazały duże pojemności adsorpcyjne w stosunku do jonów dwuwartościowych (Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) oraz Pb(II)). W przypadku GO-C₆₀(OH)₂₂ uzyskano selektywny adsorbent w stosunku do jonów Pb(II), natomiast dla GO-TSC oraz CNT-TSC uzyskano wysoką selektywność wobec jonów Hg(II). Na podstawie przeprowadzonych badań zaproponowano mechanizmy adsorpcji dla wybranych analitów. Z całości przedstawionego materiału doświadczalnego stwierdzam, że projekt badawczy był przemyślany, rozsądnie zaplanowany i konsekwentnie realizowany w kolejnych etapach.

Uzyskane membrany GO/CNT zostały zastosowane w etapie wzbogacania, w systemie przepływowym, jonów Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) i Pb(II) w opracowanej procedurze analitycznej oznaczania wybranych metali techniką rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej z całkowitym odbiciem promieniowania (TXRF). Uzyskano niskie granice wykrywalności dla badanych analitów, w zakresie od kilku do kilkudziesięciu µg/L w zależności od zastosowanego źródła promieniowania rentgenowskiego. Modyfikowane nanomateriały typu GO-C₆₀(OH)₂₂, GO-TSC i CNT-TSC wykorzystano w etapie wzbogacania wybranych analitów z zastosowaniem ekstrakcji dyspersyjnej (DMSPE) w procedurze oznaczania ultraśladowych ilości ołowiu w próbkach wód z wykorzystaniem techniki TXRF. Natomiast nanomateriały typu GO-TSC i CNT-TSC zostały wykorzystane w etapie wzbogacania w opracowanych procedurach oznaczania śladowych oraz ultraśladowych stężeń rtęci w próbkach wód, napoi, roślin, żywności oraz tkanek zwierzęcych.

O ile nie mam uwag odnośnie założeń stanowiących podstawę realizowanego projektu naukowego objętego tezami pracy doktorskiej, to po przeczytaniu publikacji mam następujące zapytania:

1. Jakie cechy zadecydowały o wyborze tych a nie innych analitów do poszczególnych badań adsorpcyjnych?
2. Czym kierowano się przy wyborze określonego typu nanomateriału węglowego, dla których przeprowadzono modyfikacje?
3. Czy badając mechanizm adsorpcji przy wykorzystaniu techniki XPS brano pod uwagę możliwość zmiany formy specyficznej badanego analitu wynikającą z oddziaływania wiązki fotoelektronów na badany obiekt?

Pragnę jeszcze raz podkreślić, że Doktorant podjął ważny problem badawczy, a rozprawa zawiera nowy i wartościowy materiał eksperymentalny. Uzyskane wyniki są nowatorskie i poszerzają wiedzę w zakresie celowanej modyfikacji nanomateriałów węglowych w etapie wzbogacania jonów metali, w procedurach ich dalszego oznaczania techniką TXRF. Efektem końcowym przeprowadzonych prac badawczych było opracowanie nowych procedur analitycznych oznaczania pierwiastków śladowych z zastosowaniem techniki TXRF. Procedury te mogą być z powodzeniem wykorzystane w szerszej praktyce analitycznej po przeprowadzeniu procesu ich walidacji.

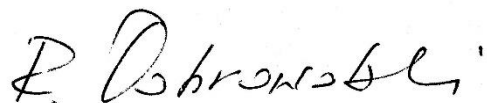
Uzyskane wyniki badań mgr Marcin MUSIELAK opublikował we współautorstwie w publikacjach, które ukazały się w czasopiśmie z listy Web of Science (łączny IF= 38,671), co potwierdza wysoką wartość naukową uzyskanych wyników.

Przedstawiona w pracy metodyka badań nie budzi zastrzeżeń, a sposób prezentacji wyników jest jasny i czytelny, zaś ich interpretacja wskazuje na to, że mgr Marcin MUSIELAK w oparciu o posiadaną wiedzę potrafi analizować kompetentnie i logicznie uzyskane wyniki. Występujące w pracy uchybienia edytorskie nie umniejszają wartości pracy. Uważam, że postawiony przez Doktoranta cel pracy został w pełni osiągnięty.

Podsumowując, uważam, że przedstawiona mi do recenzji praca doktorska mgr Marcina MUSIELAKA całkowicie spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim określone Ustawą z dnia 3 lipca 2018 roku., przepisy wprowadzające ustawę - prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2018 r., poz. 1669), Ustawą z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65 poz. 595 z późniejszymi zmianami) oraz Rozporządzeniem Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dn. 19 stycznia 2018 r. (Dz. U. z 2018 r., poz. 261). W związku z powyższym zwracam się do Rady Naukowej Instytutu Chemii Wydziału Nauk Ścisłych i Technicznych Uniwersytetu Śląskiego z wnioskiem o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie mgr Marcina MUSIELAKA do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ponadto biorąc pod uwagę istotę pracy doktorskiej, przede wszystkim jej wysoką jakość merytoryczną zawierającą oryginalne i nowatorskie osiągnięcia naukowe oraz dorobek publikacyjny mgr Marcina MUSIELAKA, wnioskuję do Rady Naukowej Instytutu Chemii Wydziału Nauk Ścisłych i Technicznych Uniwersytetu Śląskiego o wyróżnienie przedstawionej do recenzji dysertacji.

Lublin, 2022-09-01

A handwritten signature in black ink, appearing to read "P. Osbronski". The signature is written in a cursive style with a large initial "P".