



Prof. dr hab. Maria Balcerzak
Katedra Chemii Analitycznej

Tel.: (+48) 22 234 5104
E-mail: mbal@ch.pw.edu.pl

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Pauliny Janik

***Tytuł rozprawy: Modyfikowany tlenek grafenu w zateżnieniu i oznaczaniu śladowych ilości
metali ciężkich***

wykonanej w Instytucie Chemii Wydziału Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu
Śląskiego w Katowicach

Mgr Paulina Janik jest absolwentką Wydziału Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach. Stopień magistra otrzymała w 2012 roku w oparciu o pracę: „Tlenek grafenu jako nowy sorbent w chemii analitycznej”. Recenzowana rozprawa doktorska jest efektem badań prowadzonych w ramach Studiów Doktoranckich, których Autorka jest uczestnikiem od 2013 roku.

Tematyka pracy doktorskiej jest poświęcona syntezie tlenku grafenu (GO) i jego chemicznie zmodyfikowanych pochodnych, tiolowych i aminowych, oraz ocenie ich przydatności do wydzielania i zagęszczania śladowych ilości metali ciężkich i arsenu przed oznaczaniem technikami rentgenowskimi i techniką absorpcji atomowej. Zwiększanie selektywności i efektywności wydzielania składników różnorodnych materiałów, w tym szczególnie potencjalnie niekorzystnie oddziałujących na organizmy żywe przy niewielkich stężeniach, stanowi wyzwanie dla analityków zajmujących się opracowywaniem metod badań odpowiadających wymaganiom współczesnej analityki środowiskowej, szeroko rozumianej bioanalityki i chemii żywności. Tlenek grafenu i jego różnorodne funkcjonalizowane pochodne skupiają w ostatniej dekadzie znaczące zainteresowanie analityków z racji adsorpcyjnych właściwości przewyższających możliwości innych znanych sorbentów. Atrakcyjne fizykochemiczne właściwości różnorodnych sorbentów na bazie tlenku grafenu wskazują, że mogą one stanowić doskonałe materiały do zastosowań zarówno na etapach przygotowania próbek w metodach analitycznych, np. w ekstrakcji analitów (nieorganicznych i organicznych), jak i w procesach przemysłowych, np. usuwania zanieczyszczeń z wód i ścieków. Prognozowana jest produkcja komercyjnych tego typu sorbentów w dużej skali, szczególnie uwzględniając ich potencjalne przemysłowe zastosowania. Ciągłe jednak jest zbyt mało systematycznych badań w zakresie różnych metod

syntezy różnych pochodnych w celu wyboru optymalnych metod do specyficznych zastosowań.

Badania stanowiące tematykę recenzowanej pracy ściśle wpisują się w zadania stawiane przed analitykami związane z opracowywaniem innowacyjnych sorbentów do zastosowań na etapach przygotowania próbek w celu zwiększenia możliwości oznaczania śladowych ilości różnorodnych składników złożonych próbek, w tym szczególnie o potwierdzonym oddziaływaniu biologicznym. Badane w pracy jony metali ciężkich w próbkach środowiskowych i w wodach dopuszczonych do spożycia stanowią niewątpliwie klasę analitów wymagających dysponowania czułymi i selektywnymi metodami oznaczania. Praca doktorska została wykonana w Instytucie Chemii Uniwersytetu Śląskiego pod kierunkiem prof. dr hab. Rafała Sitko. Zespół naukowy prof. Rafała Sitko prowadzi od lat intensywne badania nad opracowywaniem nowych metod zagęszczania śladowych ilości jonów metali z wykorzystaniem nanomateriałów węglowych jako sorbentów. Recenzowana praca stanowi fragment prowadzonych prac.

Rozprawa (113 stron) ma klasyczny dla tego typu prac układ - zawiera streszczenie w języku polskim i w języku angielskim (rozdział 1, str. 5 i 6), spis stosowanych skrótów (rozdział 2, str. 7), wstęp (rozdział 3, str. 8), cel pracy (rozdział 4, str. 9), część literaturową (rozdział 5, str. 10–52), część eksperymentalną (rozdział 6, str. 53–96), podsumowanie i wnioski końcowe (rozdział 7, str. 97), i wykaz cytowanych 191. źródłowych tematycznie związanych pozycji literaturowych (rozdział 8, str. 98–109). Do treści rozprawy jest dołączony życiorys Autorki i wykaz dorobku naukowego obejmujący w sumie: 4. publikacje naukowe z lat 2014–2018 o sumarycznym IF = 20,6926, opublikowane w czasopismach o zasięgu międzynarodowym (Analytica Chimica Acta, ACS Applied Materials & Interfaces, Analytical Chemistry i Microchimica Acta), 2. ustne prezentacje konferencyjne i 13. plakatów prezentowanych na konferencjach naukowych. Podkreślić należy, że doktorantka była pierwszym autorem wszystkich prezentacji konferencyjnych.

Część teoretyczna

W oparciu o dostępne dane literaturowe Doktorantka omówiła metody otrzymywania tlenku grafenu i metody modyfikacji jego powierzchni, właściwości adsorpcyjne GO i jego różnych zmodyfikowanych pochodnych w odniesieniu do jonów metali cytując w Tabelach 1–4 przykłady zastosowań, porównała ich właściwości sorpcyjne i stabilność umożliwiającą wielokrotność zastosowań, oraz zacytowała (Tabele 5–6) przykłady dotychczasowych zastosowań tego typu sorbentów w technice ekstrakcji do fazy stałej jonów metali z próbek środowiskowych, żywności i materiałów biologicznych, ze szczególnym uwzględnieniem zastosowanej w części eksperymentalnej pracy techniki dyspersyjnej ekstrakcji do stałej mikrofazy sorbentu (DMSPE). Ten fragment opracowania dostarcza zwięzłych, istotnych dla prezentacji tematyki pracy informacji.

Rozdział 5.5 „Techniki instrumentalne stosowane w pracy”, str. 31-46, zawiera opis podstaw trzech instrumentalnych technik analitycznych: optycznej emisyjnej spektrometrii ze wzbudzeniem w indukcyjnie sprzężonej plazmie (ICP-OES), atomowej absorpcyjnej spektrometrii (AAS) i rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej (XRF) stosowanych jako detektory w analizach pierwiastkowych. Opis wybranych technik zawiera bardzo podstawowe informacje dotyczące podstaw teoretycznych, rozwiązań aparaturowych i możliwości zastosowań, i w zasadzie w przyjętej formie mógłby być pominięty, ponieważ nie wnosi ważnych z punktu widzenia tematyki pracy doktorskiej informacji. Cenniejsze byłoby uzasadnienie wyboru tych technik na tle innych technik analizy pierwiastkowej, np. techniki ICP-MS, z uwzględnieniem oferowanych granic wykrywalności śladowych ilości badanych w pracy pierwiastków, np. bez wstępnych etapów zagęszczania analitów i z użyciem techniki DMSPE, szczególnie w odniesieniu do badanych różnych rodzajów wód.

Część eksperymentalna

Przeprowadzone przez Doktorantkę badania obejmowały syntezę tlenku grafenu i jego pochodnych zawierających grupy tiolowe (GO-SH) i aminowe (GO-1N, GO-2N i GO-3N) oraz ocenę ich właściwości sorpcyjnych w stosunku do jonów metali: (Cr (III i VI), Co(II), Ni(II), Cd(II), Cu(II) i Pb(II)), i arsenu (III i V). Struktury i chemiczny skład zsyntetyzowanych nanomateriałów zostały scharakteryzowane w oparciu o badania metodami: skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS), dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD), spektroskopii Ramana oraz rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej (XRF) wykonane w zewnętrznych jednostkach Wydziału, w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Śląskiego i w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu. Wyniki tych badań zostały zamieszczone w rozprawie.

Doktorantka określiła optymalne zakresy pH dla ilościowej sorpcji analitów na poszczególnych sorbentach stwierdzając jednocześnie możliwość oznaczania As(III) na tiolowej pochodnej tlenku grafenu w obecności As(V) wykazującego nieznaczną (ok. 10%) sorpcję w zastosowanych warunkach (pH ok. 5), blisko 100% sorpcję Pb(II) (pH ok. 6) i Cr(VI) (pH ok. 3,5) na tlenku grafenu zawierającym jedną grupę aminową (GO-1N). Doktorantka przebadła wpływ objętości próbki i czasu sorpcji na efektywność wydzielania jonów metali dla stałych ilości (1 mg (GO-SH), 1 mg (GO-1N dla Pb(II)) i 5 mg (GO-1N dla Cr(VI)) badanych nanosorbentów (paragraf 6.4.2). Doktorantka wyznaczyła pojemności adsorpcyjne badanych nanosorbentów w stosunku do wybranych analitów oraz mechanizm procesu adsorpcji w oparciu o wyznaczone parametry modeli izoterm adsorpcji Langmuira i Freundlicha. Interesujące dla tematyki badawczej pracy byłoby przeprowadzenie bardziej szczegółowych badań wpływu ilości nanosorbenta na efektywność sorpcji przy zachowaniu stałych innych parametrów, w tym objętości badanej próbki.

Doktorantka zastosowała badane nanomateriały (GO-SH i GO-1N) w charakterze sorbentów w metodzie dyspersyjnej mikroekstrakcji do fazy stałej przed: (1) jednoczesnym oznaczaniem jonów Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II), Pb(II) i specjacją arsenu z użyciem techniki TXRF, (2) jonów Pb(II) przed oznaczaniem techniką ETAAS i (3) do oznaczania i specjacji chromu z zastosowaniem techniki EDXRF. Otrzymane niskie granice wykrywalności (w zakresie 0,054–0,11 ng/mL) i oznaczalności (w zakresie 0,18–0,37 ng/mL) oraz wysokie odzyski analitów (94–102%) dla badanej tiolowej pochodnej tlenku grafenu okazały się odpowiednie do oznaczania śladowych ilości badanych jonów metali w wodach środowiskowych: w wodzie z ujścia rzeki (materiał odniesienia LGC6016) i w wodzie gruntowej (BCR-610) (Tabela 12, str. 88). Brak określenia źródła (pochodzenia) próbek wód, dla których podano wyniki w tabelach 11 i 13, nie pozwala odnieść wyników do konkretnego rodzaju wód. Korzystniejsze dla określenia przydatności zaproponowanej metody do oznaczania As(III) i As(V) (Tabela 13) byłoby użycie wody zawierającej arsen na poziomach zapewniających otrzymanie mierzalnych sygnałów form arsenu. Korzystne także dla określenia przydatności metody w analizie wody gruntowej byłoby wstępne zbadanie składu matrycy, np. techniką ICP-OES dostępną dla grupy badawczej, w której powstała rozprawa. Zwraca uwagę znacząco różny poziom stężeń analitów w próbkach, do których zastosowano opracowane procedury analityczne z użyciem GO-SH sorbentu (ng/mL) i we wstępnych badaniach mających na celu określenie optymalnych warunków ilościowej sorpcji poszczególnych analitów ($\mu\text{g/mL}$). Czy tak znaczące różnice stężeń analitów nie mają wpływu na efektywność sorpcji? W pracy brak jest oceny ewentualnych wpływów przeszkadzających innych potencjalnych składników złożonych próbek na wyniki oznaczeń analitów opracowanymi metodami.

Doktorantka zastosowała nanosorbent GO-1N do wydzielenia i zagęszczenia jonów Pb(II) z próbek wód (materiały odniesienia j.w.) przed oznaczaniem techniką ETAAS. W podsumowaniu i wnioskach (str. 97) Doktorantka sformułowała opinię, że metoda ta pozwala selektywnie oznaczać Pb(II) w próbkach o bogatej matrycy organicznej. Ten wniosek wymaga wyjaśnienia, ponieważ w rozprawie brak jest badań wpływu ewentualnej matrycy organicznej na uzyskiwane wyniki. Uwaga ta dotyczy także oznaczania Cr(VI) z wykorzystaniem sorbentu GO-1N techniką EDXRF.

Uzyskana w układzie DMSPE/EDXRF blisko 300 razy mniejsza granica wykrywalności chromu niż dopuszczalne stężenie chromu w wodzie pitnej określone w zacytowanych normach WHO i w odpowiednim Rozporządzeniu Ministra Zdrowia chyba powinna dać możliwość wykrycia chromu(VI) w badanych próbkach wód środowiskowych: wody z jeziora i wody morskiej. Z wyników podanych w Tabeli 18 i 19 wynika, że we wszystkich badanych rodzajach wód ilości Cr(VI) (i sumy Cr(VI) i Cr(III)) były poniżej granicy wykrywalności. Wskazane byłoby porównanie otrzymanych wyników z

ewentualnymi danymi literaturowymi dotyczącymi występowania Cr(VI) w tego rodzaju wodach.

Uwagi szczegółowe:

Str. 31, tytuł rozdziału 5.5.1: użyty termin „atomowa spektrometria optyczna” nie odnosi się jednoznacznie do omawianej techniki optycznej emisyjnej spektrometrii (OES).

Str. 47: Czulość metody analitycznej niewłaściwie utożsamiona z granicą oznaczalności.

Str. 50: Niepoprawny opis sposobu wyznaczania odzysku dodatku wprowadzanego do próbki. Badania odzysku polegają na wprowadzeniu znanej, określonej ilości analitu do badanej próbki i oznaczeniu tej ilości z zastosowaniem danej procedury analitycznej, a nie obliczeniu ilości dodatku bo jest ona znana i w stosunku do znanej ilości dodatku liczy się odzysk.

Str. 65 (i inne): terminy „czas adsorpcji” i „adsorpcja jonów metali” byłyby bardziej odpowiednie niż używane w pracy „czas mieszania” i „adsorpcji metali”.

Str. 67: Czym uzasadniony był wybór stężenia (0,25 mg/L) jonów metali w roztworach do badań adsorpcji? Jak to stężenie odpowiada ilości poszczególnych pierwiastków w badanych próbkach wód?

Str. 73 i Rysunek 29: Nie ilościowa sorpcja jonów innych metali nie dowodzi selektywnych właściwości badanego nanomateriału (GO-N1) względem jonów Cr(VI) (opinia Doktorantki). W wybranym optymalnym pH = 3,5 znaczącej sorpcji ulegają jony Pb(II) (ok. 60%) i Cu(II) (ok. 30%).

Str. 75: Z danych przedstawionych na Rysunku 31 nie wynika, by wybrane przez Doktorantkę 100 mL objętość próbki i 10 min czas sorpcji zapewniały ilościową (nawet tylko 90%) efektywność wydzielania jonów Pb(II) na GO-1N. Potwierdzają to także wyniki przedstawione na Rysunku 32, z których wynika, że w zastosowanych identycznych warunkach sorpcji wydzielenie 90% Pb(II) wymaga ok. 30 min czasu.

Str. 77: Do czego odnosi się termin „dawka adsorbentu”? Jeśli oznacza ilość wprowadzoną do próbki to zmiana objętości próbki nie zmienia tej dawki. Czym można wytłumaczyć wzrost wartości parametru „q” dla Cr(VI) (Tabela 8) przy zwiększaniu objętości próbki z zachowaniem stałych innych warunków?

Str. 87: W Tabeli 10 nie ma informacji o ilościach poszczególnych jonów metali, dla których oszacowano % odzysku. Czy podana w tekście wartość współczynnika zateżenia była jednakowa dla wszystkich analitów?

Str. 93: Niezręczne wyrażenie: „próbkę.....,zmierzone” techniką EDXRF”.

Str. 96: W Tabeli 19 brak informacji o rodzaju badanej wody.

Str. 97: Do czego odnoszą się podane ilości „od 13 do 100 µg/mL próbki”?

Literatura: te same prace zacytowane jako [108] i [137] odnośniki.

Reasumując: zawarte w recenzji uwagi krytyczne nie zmniejszają w sposób istotny przedstawionych w pracy osiągnięć w zakresie opracowywania efektywnych metod zagęszczania analitów, w tym szczególnie jonów metali ciężkich w próbkach środowiskowych, a także w wodach dopuszczonych do spożycia, umożliwiając ich oznaczanie dostępnymi instrumentalnymi technikami ze zwiększoną czułością i selektywnością. Jakość tych osiągnięć potwierdzają publikacje Doktorantki w renomowanych czasopismach analitycznych prezentujące otrzymane wyniki badań.

W mojej opinii rozprawa doktorska mgr Pauliny Janik spełnia wymagania określone w *Ustawie z dnia 14.03.2003 roku „O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki”* (z późniejszymi zmianami). Jako recenzent wnioskuję o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie mgr Pauliny Janik do dalszych etapów przewodu doktorskiego w celu uzyskania stopnia doktora.

Warszawa, 30.03.2018


.....
(prof. dr hab. Maria Balcerzak)