



Wrocław, 15 kwietnia 2018r.

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 24 94

Recenzja rozprawy doktorskiej pani mgr Paulina Janik, pt.

**Modyfikowany tlenek grafenu w zatężeniu  
i oznaczaniu śladowych ilości metali ciężkich,**

zrealizowanej na Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii  
Instytut Chemii Uniwersytetu Śląskiego

pod kierunkiem Prof. dr hab. Rafała Sitko.

Rozprawa doktorska pani mgr Pauliny Janik dotyczy zastosowania modyfikowanego chemicznie tlenku grafenu (GO) do zatężenia śladowych ilości pierwiastków, tj.: As(III), As(V), Cd(II), Co(II), Cu(II), Cr(III), Cr(VI), Ni(II), Pb(II) oraz Zn(II). Ostatecznie do oznaczania tych pierwiastków w próbkach wód (po ich uprzednim zatężeniu) zostały zastosowane techniki analitycznej spektrometrii atomowej, tj. atomowa spektrometria absorpcyjna (AAS) z atomizacją elektrotermiczną (ET-AAS) i rentgenowska spektrometria fluorescencyjna (XRF) z całkowitym odbiciem promieniowania (TXRF) oraz XRF z dyspersją długości fali (EDXRF). Z kolei procesy adsorpcji jonów tych pierwiastków na otrzymanych nanomateriałach badano stosując optyczną spektrometrię emisyjną ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-OES).

Wybór tematyki badawczej, tj. synteza i charakterystyka nowych materiałów sorpcyjnych na bazie tlenku grafenu (GO), uważam za bardzo ważny, ponieważ mogą one mieć potencjalne zastosowanie w ekstrakcji do fazy stałej (SPE) i przygotowaniu próbek do pomiarów, w tym do zatężenia analitów i/lub ich rozdzielania od składników matrycowych. Etap przygotowania próbek jest najbardziej czasochłonny jak i podatny na wystąpienie szeregu błędów, związanych



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

z możliwym zanieczyszczeniem próbek czy stratami analitów. Poszukiwanie selektywnych materiałów o unikalnych właściwościach sorpcyjnych i desorpcyjnych, które będzie można zastosować w analizie śladowej oraz opracowanie nowych procedur przygotowania próbek do pomiarów metodami spektrometrycznymi z użyciem techniki SPE stanowi nowe ujęcie tematu.

Wybór tematyki badawczej dodatkowo wpisuje się w koncepcję zielonej chemii analitycznej. Jest również kontynuacją badań prowadzonych w grupie prof. Rafała Sitki.

Na uwagę zasługuje fakt, że po raz pierwszy doktorantka otrzymała nowe nanomateriały o właściwościach sorpcyjnych, tj. pochodne GO, których powierzchnia została sfunkcjonalizowana grupami tiolowymi (oznaczenie GO-SH) oraz aminami I, II i III – rzędownymi (oznaczenie odpowiednio GO-1N, GO-2N, GO-3N). Dodatkowo zostały opracowane metody analityczne bazujące na dyspersyjnej ekstrakcji do mikrofazy stałej (DMSPE) i/lub SPE z wykorzystaniem wcześniej wspomnianych nanomateriałów, które zastosowano w pierwiastkowej analizie śladowej wód.

#### **Uwagi szczegółowe**

Praca pani mgr Pauliny Janik zawiera 113 strony. Układ rozprawy jest typowy dla tego rodzaju prac. Praca składa się z wstępu i celu pracy (2 strony), części literaturowej (43 strony) oraz części doświadczalnej (44 strony). Na końcu pracy znajduje się podsumowanie w formie syntetycznych wniosków (1 strona) oraz spis cytowanej literatury (191 pozycje literaturowe). Praca zawiera także streszczenie oraz stosowne załączniki.

Cześć literaturowa została bardzo dobrze przygotowana. Doktorantka omawia metody syntezy GO, nanokompozytów na bazie GO oraz dodatkowo możliwości modyfikowania jego powierzchni, m. in. metodami fizycznymi i chemicznymi. Następną część pracy dotyczy własności adsorpcyjnych GO i jego pochodnych oraz możliwości ich zastosowania w analizie śladowej. Tą część pracy oceniam bardzo wysoko. Omówione zostały zastosowania zmodyfikowanego GO w technikach SPE oraz DMSPE. Na uwagę zasługuje syntetyczna forma, tj. za pomocą tabel, przeglądu literaturowego nt. zastosowania materiałów sorpcyjnych na bazie GO w analizie śladowej do zatężania i rozdzielania analitów technikami SPE i DMSPE oraz warunków ich stosowania (zakresy pH) i charakterystyki analitycznej metod wykorzystujących techniki SPE i DMSPE z materiałami sorpcyjnymi na bazie GO (zakresy liniowości, granice wykrywalności, współczynniki zatężenia, itd.), próbek analizowanych, składów matryc tych próbek, itd. Niestety część skrótów pojawiających się w tabelkach nie została omówiona, np. LOD, RSD, EF. Nie zostały one też zawarte w spisie skrótów na stronie 7. Definicję tych skrótów dopiero można znaleźć w następnej części pracy, która jest poświęcona walidacji metody analitycznej, która na marginesie stanowi dobry przegląd metod walidacyjnych.

Dalsza część pracy dotyczy opisu technik instrumentalnych stosowanych w pracy, tj. ICP-OES, AAS i XRF. Oprócz charakterystyki tych technik analitycznych, bardzo pomocne byłoby ich porównanie, omówienie zalet oraz wad, jak również możliwości zastosowania w analizie pierwiastkowej różnego rodzaju próbek.

Cel pracy został poprawnie sprecyzowany. Został on przedstawiony w formie bardzo syntetycznej, tj. w postaci listy z wyszczególnieniem poszczególnych celów pośrednich.

Praca doświadczalna składa się z trzech głównych części. Pierwsza dotyczy syntezy i charakterystyki nowych materiałów na bazie GO. Druga część pracy dotyczy zastosowania nowych materiałów do zateżenia i oznaczania śladowych ilości wybranych pierwiastków. Trzecia część – według mnie najważniejsza i najciekawsza – dotyczy opracowania metod oznaczania śladowych ilości pierwiastków z wykorzystaniem techniki DMSPE ze zmodyfikowanym chemicznie GO oraz detekcją metodami spektrometrii atomowej (GF-AAS, WDXRF, TXRF). Dodatkowo w tej części została także przedstawiona metoda analizy specyficjnej Cr(III) i Cr(VI) oraz As(III) i As(V).

W pierwszej części opisano metody syntezy GO oraz metody jego chemicznej modyfikacji. Tlenek grafenu modyfikowano 4 związkami krzemoorganicznymi zawierającymi grupę tiolową (-SH) oraz I, II oraz III -rzędowe aminy (oznaczenie zgodnie z pracą: 1N, 2N, 3N). Otrzymane nanomateriały oczyszczono oraz je scharakteryzowano przy użyciu technik stosowanych powszechnie w analizie ciała stałego tj. skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) wraz z mikroanalizą rentgenowską (EDS/EDX), rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS), spektroskopii Ramana (RS), dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD) oraz rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej (XRF). Na podstawie tych badań określono chemiczną strukturę GO przed i po jego modyfikacji chemicznej. Dodatkowo wyznaczono strukturę krystaliczną GO i zmodyfikowanego GO. Analizując tą część pracy mam pytanie, czy podjęto próbę wyznaczenia średniej wielkości płatków GO oraz zmodyfikowanego GO, np. za pomocą technik SEM, TEM lub innej, tj. dynamicznego rozpraszania światła laserowego (DLS)? Czy planowano użyć innych technik instrumentalnych w badaniach chemicznie zmodyfikowanego GO, np. spektroskopii osłabionego całkowitego odbicia w podczerwieni (ATR-FTIR)?

Druga część pracy dotyczy badania procesu adsorpcji jonów wybranych pierwiastków, tj. As(III), As(V), Cd(II), Co(II), Cu(II), Cr(III), Cr(VI), Ni(II), Pb(II) oraz Zn(II), na wytworzonych nanomateriałach z użyciem techniki ICP-OES. Badano wpływ pH roztworów, czas mieszania oraz objętość próbki pierwotnej. Dla optymalnych warunków procesu wyznaczono kinetykę adsorpcji jonów tych pierwiastków. Wyznaczono także pojemności adsorpcyjne nowych nanomateriałów w oparciu o izotermę Langmuira i Freundlicha. Na podstawie

modelu kinetycznego wykazano, że adsorpcja jonów badanych pierwiastków ma głównie charakter chemiczny. Doktorantka porównała pojemności adsorpcyjne nowych nanomateriałów jak i otrzymanego GO na stronie 81. Brakuje jednak porównania pojemności adsorpcyjnej tych materiałów z innymi adsorbentami komercyjnymi stosowanymi powszechnie w technice SPE. Czy otrzymane nanomateriały sorpcyjne na bazie GO były kondycjonowane/oczyszczane? Czy nanomateriały można było użyć powtórnie? Jaka jest możliwa liczba cykli użycia zmodyfikowanych GO? Czy badania procesu adsorpcji na nowych materiałach były prowadzone dla mieszanin badanych jonów pierwiastków?

Opracowano także 3 metody analityczne z wykorzystaniem techniki DMSPE/SPE i otrzymanych nanomateriałów sorpcyjnych. Ten rozdział pracy jest bardzo wartościowy, ponieważ dotyczy zwalidowanych metod analitycznych, które będzie można zastosować bezpośrednio do oznaczeń pierwiastków śladowych. Pierwsza metoda polegała na jednoczesnym oznaczaniu jonów Cd(II), Co(II), Cu(II) i Ni (II) z zastosowaniem techniki DMSPE i TXRF. Metodę tą zastosowano także do specjacji As, tj. do oznaczania As(III) i As(V). Jako nanomateriał zastosowano GO-SH. Druga metoda umożliwiała oznaczanie jonów Pb. Do zatężenia jonów Pb(II) zastosowano technikę DMSPE z wykorzystaniem GO modyfikowanym aminą I-rzędową (GO-1N). Ostatecznie do oznaczania i specjacji Cr użyto techniki DMSPE z GO-1N i EDXRF. Jednak mam kilka pytań do tej części pracy. Jaki był czas przygotowania próbek do pomiarów? Czy zastosowanie badanych nanomateriałów pozwoliło na skrócenie procedury przygotowania próbek do oznaczeń w porównaniu do komercyjnych sorbentów? Jaka jest pojemność adsorpcyjna analizowanych materiałów na tle innych powszechnie stosowanych materiałów sorpcyjnych? Jakie są zalety stosowania tych nanomateriałów w technice DMSPE? Inne pytanie dotyczy technik badawczych – dlaczego zastosowano TDXRF/TXRF czy GF-AAS do oznaczeń ww. pierwiastków. Czy w planach było opracowanie metody oznaczeń tych pierwiastków z zastosowaniem np. bardziej powszechnej techniki ICP-OES?

Źródła literaturowe (191 pozycji literaturowych) zostały poprawnie dobrane i dotyczą głównie tematyki poruszanej w pracy. Wnioski zebrane w formie podsumowania na końcu pracy są napisane w bardzo syntetycznej formie.

Inne pytania lub uwagi:

- Na str. 91 i 92 w tabelach 14 i 15 znajduje się Analiza roztworu po Lucji, powinno być raczej Elucji;
- W tabelach 11, 13, 18, 19 zamiast „LOD”, lepiej jest określić wartości tych granic wykrywalności;
- Str. 53 Czy w przypadku ICP-OES były mierzone linie atomowe czy jonowe metali ? W jakim celu mierzono linię Ar przy 404,442 nm.

Samą pracę jak i przedstawione wyniki badań oceniam bardzo pozytywnie. Przedstawione powyżej uwagi i zastrzeżenia w żaden sposób nie wpływają na moją pozytywną ocenę niniejszej rozprawy doktorskiej. Praca została bardzo dobrze przygotowana pod względem edytorskim jak i językowym.

#### **Podsumowanie**

Praca stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego związanego z pierwiastkową analizą śladową. Do najważniejszych a zarazem najciekawszych osiągnięć zaprezentowanych w dysertacji pani mgr Pauliny Janik, mogę zaliczyć:

- Syntezę nowych nanomateriałów na bazie GO oraz zbadanie ich możliwości zastosowania w technice dyspersyjnej mikroekstrakcji do fazy stałej (DMSPE)
- Opracowanie metod oznaczania śladowych ilości pierwiastków (a także ich specjacji chemicznej) za pomocą techniki DMSPE i z użyciem zmodyfikowanego chemicznie GO.

Dodatkowo na uwagę zasługuje fakt, że wyniki pracy doktorskiej Pani mgr Pauliny Janik zostały opublikowane w postaci 4 artykułów naukowych w renomowanych czasopismach o bardzo wysokich współczynnikach oddziaływania. Sumaryczny IF dla tych prac wynosi 20,7; co daje wartość średnią 5,2 na pracę. W związku z tym wnioskuję o wyróżnienie recenzowanej pracy doktorskiej.

Podsumowując stwierdzam, że przedstawiona przez panią mgr Paulinę Janik rozprawa doktorska pod tytułem „Modyfikowany tlenek grafenu w zatężeniu i oznaczaniu śladowych ilości metali ciężkich” 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 Pauliny Janik do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

15 kwietnia 2018

Piotr Jamróż

