

Toruń, dnia 31 sierpnia 2019 r.

dr hab. Renata Gadzała-Kopciuch, prof. UMK  
Uniwersytet Mikołaja Kopernika  
Wydział Chemii  
Katedra Chemii Środowiska i Bioanalityki  
ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń

## Recenzja

pracy doktorskiej Pani mgr Kamili Kędziora-Koch  
pt. „*Sorbenty na bazie grafenu i ich zastosowanie w technice ekstrakcyjnej needle trap device*”  
wykonanej w Zakładzie Chemii Analitycznej  
Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

### *Ocena wyboru tematyki badawczej*

Recenzowana rozprawa doktorska wykonana pod kierunkiem Pana prof. dr hab. Wiesława Wasiaka w Zakładzie Chemii Analitycznej Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, ściśle związana jest z zakresem badań prowadzonych przez grupę badawczą promotora pracy i najogólniej ujmując dotyczy poszukiwania nowych rozwiązań w przygotowaniu próbek do analizy chromatograficznej. Obejmuje ona syntezę sorbentów na bazie grafenu z możliwością wykorzystania ich jako wypełnienia w technice ekstrakcyjnej *needle trap*, pełną charakterystykę fizykochemiczną otrzymanych materiałów oraz określenie efektywności izolowania i wzbogacania wybranych związków z grupy wielopierściovych węglowodorów aromatycznych. Niewątpliwie nowatorskim podejściem jest wykorzystanie otrzymanych sorbentów na bazie grafenu do ekstrakcji analitów w bezpośrednim przepływie próbki przez układ sorpcyjny.

Biorąc pod uwagę fakt, że związki, które mają być oznaczane w próbkach środowiskowych lub biologicznych, występują na poziomie ultraśladowym, uzasadnionym jest rozwój i tworzenie nowych narzędzi analitycznych w świetle potrzeb ukierunkowanych na efektywne wyizolowanie analitów ze złożonej matrycy. O szczególnej trudności efektywnej ekstrakcji, oprócz niskich zawartości analitów w badanych próbkach, stanowi bogactwo występujących form, ich różna trwałość oraz zdolność do transformacji na poszczególnych etapach pobierania i przygotowania próbki przed końcowym oznaczeniem poszczególnych indywiduów. W ostatnich latach w literaturze światowej obserwuje się gwałtowny rozwój badań związanych z syntezą nowych, selektywnych materiałów sorpcyjnych, które znajdują potencjalne zastosowanie w technikach ekstrakcyjnych z wykorzystaniem sorbentów (SPE, SPME, itp.) do wydzielania związków o zróżnicowanych właściwościach fizycznych i chemicznych. Ogromnym wyzwaniem, jakie stoi przed analitykiem, staje się więc zaproponowanie

wysoce selektywnego sorbentu, który z jednej strony będzie w stanie zatrzymać tylko anality podlegające końcowemu oznaczeniu, zaś z drugiej – umożliwi wyeliminowanie maksymalnie negatywnego wpływu związków interferujących. Dlatego też, uważam że przedstawiona mi do recenzji praca doktorska to interesujące studium poszukiwania nowych rozwiązań w postaci sorbentów do ekstrakcji analitów z próbek środowiskowych, które świetnie wpisuje się w najnowsze trendy rozwoju chemii analitycznej. Podjęta przez Panią mgr Kamilę Kędziorę-Koch tematyka badawcza jest aktualna, a na szczególne podkreślenie zasługuje również aspekt praktyczny i metrologiczny badań, gdzie duży nacisk położono na zapewnienie jakości wyników.

#### *Ocena merytoryczna rozprawy*

Celem przedłożonej do oceny rozprawy doktorskiej Pani mgr Kamili Kędziora-Koch było opracowanie nowych układów ekstrakcyjnych w technice *needle trap* wypełnionych sorbentami na bazie grafenu oraz ocena ich efektywności w izolowaniu wybranych związków z próbek ciekłych do analizy chromatograficznej.

Praca liczy 160 stron, zilustrowana jest 61 rysunkami i zawiera 16 tabel. Tytuł przedłożonej rozprawy doktorskiej został poprawnie sformułowany i odpowiada przedstawionym wynikom badań. Praca napisana jest w języku polskim, posiada klasyczny układ i podzielona została na rozdziały:

- wstęp (1 strona) i część literaturową (54 stron),
- cel i zakres rozprawy doktorskiej (2 strona),
- część doświadczalna:
  - metodyka pracy (15 stron),
  - omówienie wyników i ich dyskusja (49 stron),
  - podsumowanie i wnioski (5 stron).

Dysertacja zawiera także streszczenie w języku polskim i angielskim, wykaz skrótów i akronimów (zamieszczony na początku pracy) oraz spis literatury, który obejmuje 242 pozycje. Zestawienie literatury jest zrobione rzetelnie, gdzie w szczególności ujęto najnowszą literaturę.

Całość rozprawy doktorskiej zwieńczona jest dorobkiem naukowym Doktorantki, gdzie zamieszczono trzy prace naukowe z listy *Journal Citation Reports* (dwie dwuautorskie w *Journal of Chromatography A* i jedna w *Analytical Letters*, gdzie jest trzech autorów), jedna w *Analytice: Nauka i Praktyka*, rozdział w monografii polskojęzycznej oraz cztery komunikaty prezentowane przez Doktorantkę samodzielnie na konferencjach krajowych i zagranicznych i 14-stu prezentacji posterowych. Na podkreślenie zasługuje fakt, że oprócz publikacji w *Analytice: Nauka i Praktyka*, Doktorantka w pozostałych publikacjach jest pierwszym i korespondencyjnym autorem (w przypadku doktorantów jest rzadkość) oraz prezentacjach ustnych i posterowych.

Część doświadczalna pracy została poprzedzona bardzo przejrzystym i rzetelnie przygotowanym przeglądem literatury, w którym Pani mgr Kamila Kędziora-Koch w zwięzły sposób omówiła istotne zagadnienia związane z tematyką rozprawy doktorskiej. Dotyczą one: 1) metod otrzymywania, funkcjonalizowania i modyfikacji grafenu a także potencjalnego zastosowania materiałów na bazie grafenu, 2) przygotowania próbek do analizy z wykorzystaniem technik mikroekstrakcji do fazy stałej w układach z zastosowaniem igły (mikroekstrakcja do fazy stałej, mikroekstrakcja do fazy stałej z wykorzystaniem kolumny kapilarnej, dynamiczna ekstrakcja do fazy stałej oraz ekstrakcja w rurce), 3) techniki mikroekstrakcji *needle trap* ze szczegółowym omówieniem geometrii i sposobu wypełniania igły, parametrów jakie powinien posiadać sorbent stanowiący wypełnienie igły oraz komercyjnie dostępne sorbenty opisane w literaturze (nanomateriały i nanokompozyty) stosowane w tej technice oraz 4) porównania dwóch technik ekstrakcyjnych NTE i SPME. Ogólnie ujmując część literaturowa jest przedstawiona w bardzo wyczerpujący sposób, a tematyka opisana w poszczególnych rozdziałach trafnie dobrana i poparta aktualną literaturą. Literaturowa część pracy napisana jest poprawnie i stanowi potwierdzenie szerokiej wiedzy. Doktoranta wykazała się rozległą wiedzą teoretyczną, umiejętnością właściwego doboru źródeł literaturowych. Pani mgr Kamila Kędziora-Koch bardzo umiejętnie uzasadniła konieczność pojęcia badań stanowiących przedmiot ocenianej rozprawy doktorskiej.

W mojej opinii część literaturowa pracy stanowi zwięzłe i w pełni wystarczające wprowadzenie do poruszanej w rozprawie doktorskiej tematyki, przedstawiając obecny stan badań w obszarze otrzymywania grafenu, jego funkcjonalizowaniu i potencjalnym zastosowaniu oraz technikach ekstrakcyjnych z wykorzystaniem układów opartych na igle (SPME i NTD).

Badania własne Doktorantki zostały zestawione w części doświadczalnej pracy (rozdziały od 5-7), w której opisano metodykę, wyniki badań wraz z ich omówieniem, zwieńczone podsumowaniem i wnioskami. W tych rozdziałach dysertacji Pani mgr Kamila Kędziora-Koch przedstawiła dokładne warunki preparatyki sorbentów na bazie grafenu (cztery etapy) oraz opis stosowanych metod badawczych. Doktorantka zastosowała szeroką gamę fizykochemicznych metod analitycznych (analiza elementarna, niskotemperaturowa sorpcja azotu, spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera oraz skaningowa mikroskopia elektronowa) służących do potwierdzenia struktury oraz tekstury otrzymanych sorbentów. W tej części pracy bardzo cenne jest schematyczne przedstawienie poszczególnych etapów syntezy kompozytów na bazie grafenu (rys. 19).

W ramach najważniejszej części pracy, w której zestawiono wyniki badań i przeprowadzono ich dyskusję, Pani mgr Karolina Kędziora-Koch podjęła się w szczególności określenia:

- właściwości strukturalnych i morfologii otrzymanych sorbentów na bazie grafenu z wykorzystaniem wielu metod instrumentalnych (wspominanych powyżej),
- efektywności sorpcji podczas bezpośredniej ekstrakcji próbek ciekłych dla otrzymanych sorbentów w porównaniu z komercyjnie dostępnymi (sorbent oktadecylowy na bazie żelu krzemionkowego oraz dwa rodzaje węgla aktywnych pochodzących od różnych producentów),
- optymalnych parametrów ekstrakcyjnych dla przygotowanych ekstraktów glebowych z zastosowaniem układu oznaczonego jako NTD-4B wykazującego najwyższe zdolności sorpcyjne dla wybranych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych,
- przydatności opracowanych układów do izolowania wybranych indywiduów z próbek rzeczywistych.

Omówienie wyników wraz z ich dyskusją (łącznie 49 stron) zostały przeprowadzone w oparciu o aktualne piśmiennictwo i analizę statystyczną sprawia, że wyciągnięte z otrzymanych wyników wnioski są rzetelne i w znacznej części znajdują potwierdzenie w zrealizowanych badaniach. Praca ta jest potwierdzeniem ogólnej wiedzy Doktorantki nie tylko z zakresu chemii analitycznej w odniesieniu do metod przygotowania próbek, ale również z inżynierii materiałowej w odniesieniu do preparatyki sorbentów wykorzystywanych jako wypełnienie igły do technik ekstrakcyjnych.

#### *Uwagi szczegółowe*

Obowiązkiem recenzenta jest wskazanie pewnych niedokładności, błędnych sformułowań oraz przede wszystkim ocena merytoryczna, która ma wskazać pewne niejasności czy sugestie. Ogólnie ujmując praca jest napisana poprawnym językiem i wyróżnia się estetyczną szatą graficzną. Uważna lektura recenzowanej dysertacji nasunęła mi pewne spostrzeżenia, które pragnę polecić uwadze Autorki:

- 1) Jaką frakcję gleby brano do badania? Jaką objętość rozpuszczalnika zastosowano do ekstrakcji? Jeżeli próbki gleby były poddawane ekstrakcji za pomocą fal ultradźwiękowych, jaka była temperatura końcowa ekstraktów? Dlaczego wybrano tak różnorodne próbki stałe do badań? – str. 76, punkt 2) Próbki gleby.
- 2) Z jakiego powodu oznaczano azot w przypadku sorbentu oktadecylowego i węgla aktywnego? Jaki był błąd pomiarowy w przypadku oznaczania poszczególnych pierwiastków? – str. 82, tabela 8.
- 3) Dlaczego nie zamieszczono widma FTIR dla sorbentu WA-1, który różni się od sorbentu WA-2? - str. 86, rysunek 28.

- 4) Czy próbki wody odparowywano do sucha? Jeżeli tak to czy zbadano stopień utraty analitów podczas tego procesu? - str. 89, wiersz 5.
- 5) Czym kierowała się Doktorantka dokonując wyboru tak szerokiego zakresu pH (od 2 do 12) dla próbek ciekłych? Jakie ma to przełożenie w odniesieniu do próbek środowiskowych? Z jakiego powodu do korekty pH wybrano  $\text{NH}_4\text{OH}$ ? - str. 95.
- 6) Proszę o wyjaśnienie obliczonych wartości LOQ dla antracenu, benzo(a)antracenu i benzo(a)pirenu. Do jakiego parametru odnosi się RSD? – tabela 9, str. 99.
- 7) Dlaczego zakres liniowości dla badanych związków mieści się w zakresie od 0,5 do 100  $\mu\text{g}/\text{l}$  (str. 99), zaś próbki posiadały stężenie na poziomie 500  $\mu\text{g}/\text{l}$  (str.116)?
- 8) Dlaczego zdjęcia SEM wykonane są w różnych powiększeniach? – utrudnia to porównanie badanych obiektów.

W pracy doktorskiej zauważyłam tylko nieliczne niewłaściwe użycie terminu „odważka” (str. 79), a w całości rozprawy doktorskiej „izolacja” oraz podawanie skrótów jednostek objętości wielkimi literami (tj.: mL, L, itp.). Chciałam podkreślić, że wymienione wyżej drobne uwagi nie wpływają w istotny sposób na wysoką wartość merytoryczną niniejszej pracy. Ogólnie ujmując rozprawa doktorska została zredagowana w sposób bardzo staranny. Doktorantka dokonała prawidłowej interpretacji dość obszernej ilości danych eksperymentalnych, co świadczy o biegłej znajomości zagadnień z zakresu chemii analitycznej.

Podsumowując swoją recenzję stwierdzam, że cel pracy został zrealizowany, a otrzymane wyniki są pozytywne i istotne naukowo. Do najważniejszych osiągnięć omawianej rozprawy doktorskiej zaliczam:

- wybór bardzo ciekawej naukowo tematyki badawczej – opracowanie nowych sorbentów i poszukiwanie ich potencjalnego zastosowania w technice ekstrakcyjnej *needle trap*,
- pełną charakterystykę fizykochemiczną otrzymanych materiałów sorpcyjnych,
- zastosowanie opracowanych układów ekstrakcyjnych NTD do izolowania WWA z próbek ciekłych,
- próbę efektywnego wykorzystania przygotowanych układów z zastosowaniem sorbentów na bazie grafenu do izolowania, wzbogacania i oczyszczania WWA z ekstraktów glebowych.

#### *Wniosek końcowy*

Rozprawa doktorska Pani mgr Kamili Kędziory-Koch jest wartościowym i oryginalnym opracowaniem naukowym. Uzyskane wyniki badań wzbogacają wiedzę

z zakresu chemii analitycznej i inżynierii materiałowej. Recenzowana rozprawa reprezentuje bardzo dobry poziom naukowy, zawiera elementy nowości naukowej, a wymienione powyżej uwagi polemiczne i pytania nie umniejszają mojej oceny recenzowanej pracy. Pani mgr Kamila Kędziora-Koch wykazała się zdolnością prowadzenia własnych studiów literaturowych, umiejętnością planowania i wykonywania eksperymentów, interpretowania otrzymanych wyników badań, krytycznej oceny faktów oraz formułowania wniosków. Bez wątpienia, Pani mgr Kamila Kędziora-Koch jest dojrzałym pracownikiem naukowym w pełni przygotowanym do samodzielnego prowadzenia badań.

Reasumując stwierdzam, że przedłożona mi do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr Kamili Kędziory-Koch pt. „*Sorbenty na bazie grafenu i ich zastosowanie w technice ekstrakcyjnej needle trap device*” spełnia wymagania sformułowane w art. 13 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65 poz. 595 z późniejszymi zmianami). W związku z powyższym wnoszę do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o dopuszczenie Pani mgr Kamili Kędziory-Koch do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie, biorąc pod uwagę bardzo wysoki poziom merytoryczny rozprawy doktorskiej oraz opublikowanie wyników badań w formie trzech artykułów (Doktoranta występuje we wszystkich jako pierwszy i korespondencyjny autor), które ukazały się w bardzo ograniczonym składzie autorskim (jak wspomniano powyżej) w czasopiśmie z listy *Journal Citation Reports* oraz jednego rozdziału w monografii, wnioskuję do Wysokiej Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pani mgr Kamili Kędziory-Koch.

Renata Gadziś-Kopciuch