



Politechnika Łódzka, Wydział Chemiczny
Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej
90-924 Łódź, ul. Żeromskiego 116
tel. +48 42 631-30-91, fax +48 42 631-31-28
dr hab. inż. Joanna Kałużna-Czaplińska, prof. PŁ



Łódź, 4.09. 2019 r

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr Kamili Kędziory-Koch zatytułowanej
„Sorbenty na bazie grafenu i ich zastosowanie w technice ekstrakcyjnej
needle trap device”

wykonanej w Zakładzie Chemii analitycznej Uniwersytetu im. Adama
Mickiewicza w Poznaniu

Promotorem pracy doktorskiej jest

Prof. dr hab. Wiesław Wasiak

Wstęp

Tematyka podjęta w rozprawie doktorskiej jest bardzo aktualna i dotyczy badań nad zastosowaniem sorbentów na bazie grafenu poddanemu modyfikacji jako wypełnienia w technice ekstrakcyjnej *needle trap* (NTD). *Technika needle trap* została wprowadzona w odpowiedzi na zapotrzebowanie analityków na bardziej niezawodny sposób przygotowania próbek do analizy w porównaniu do techniki ekstrakcji SPME (*Solid Phase Microextraction* - Mikroekstrakcja do fazy stacjonarnej). W NTD mogą być stosowane różne rodzaje sorbentów w zależności od rodzaju próbki i badanych analitów. Obecnie zainteresowanie sorbentami na bazie grafenu jest duże, przede wszystkim ze względu na jego właściwości fizykochemiczne oraz wykorzystanie grafenu w różnych dziedzinach nauki i przemysłu. Dla analityków jest szczególnie cennym materiałem ze względu na jego dużą powierzchnię właściwą oraz możliwość funkcjonalizacji powierzchni. Grafen znajduje obecnie zastosowanie między innymi w przemyśle budowniczym jako dodatek do cementu portlandzkiego, lotniczym do

produkcji lekkich konstrukcji kompozytowych, medycznym, między innymi do produkcji biosensorów, w terapiach antynowotworowych, czy do pokrycia stentów naczyniowych, które są zakładane pacjentom, mającym problemy z chorobami układu krążenia. Ponadto, materiały na bazie grafenu mogą być wykorzystywane w monitoringu zanieczyszczeń środowiska, chociażby do usuwania zanieczyszczeń z wody.

Zaprezentowane w rozprawie doktorskiej układy ekstrakcyjne NTD są istotnym narzędziem w przygotowaniu próbek ciekłych do analiz chromatograficznych. Niewątpliwie zaletami układów są: prostota, niewielki rozmiar urządzenia oraz ochrona materiału sorpcyjnego umieszczonego wewnątrz stalowej igły.

Struktura i treść rozprawy doktorskiej

Recenzowana praca mgr Kamili Kędziory-Koch liczy 157 stron, składa się z części literaturowej oraz doświadczalnej, która została dodatkowo jeszcze podzielona na dwie części, co znacznie ułatwia czytanie pracy. Część literaturowa zawiera charakterystykę grafenu, metody otrzymywania oraz sposoby jego modyfikacji, opisy technik ekstrakcyjnych do fazy stałej, w których układ oparty jest na igle. Ważnym zagadnieniem w tej części jest szczegółowy opis techniki *needle trap* oraz omówienie wykorzystania jej w analizie chromatograficznej próbek środowiskowych wraz z porównaniem z techniką SPME. Tę część pracy można uznać za dobre wprowadzenie do dalszych zagadnień omawianych w kolejnych rozdziałach dysertacji.

W części doświadczalnej rozprawy zawarte są szczegółowe opisy procedur i metod badawczych stosowanych w pracy wraz z charakterystyką analitów. Natomiast wyniki badań i ich omówienie zostało podzielone na dwie części. W pierwszej części pokazano sposób przygotowania układu NTD ze złożem rGO (zredukowany tlenek grafenu) i sprawdzono jego efektywność podczas bezpośredniej ekstrakcji próbek ciekłych przygotowanych do analizy chromatograficznej. Wykonano badania porównawcze dotyczące wydajności ekstrakcyjnej układu NTD-rGO z układem NTD wypełnionym zmodyfikowaną krzemionką, komercyjnie dostępną i układem NTD wypełnionym węglem aktywnym. W drugiej części omawianych wyników badań pokazano charakterystykę fizykochemiczną kompozytów krzemionka-zredukowany tlenek grafenu, dokonano wyboru sorbentu o zadowalającej wydajności, omówiono optymalizację parametrów ekstrakcyjnych. Opracowanie materiału

doświadczalnego wskazuje na dobre opanowanie umiejętności eksperymentalnych przez Doktorantkę, o czym świadczy chociażby świadomość potrzeby optymalizacji poszczególnych parametrów ekstrakcji próbek ciekłych z zastosowaniem układu NTD.

Ponadto, rozprawa zawiera krótki wstęp dotyczący samej ekstrakcji *needle trap* i wprowadzenie w zagadnienia dlaczego nadal poszukuje się nowych rozwiązań i ulepsza istniejące techniki ekstrakcyjne, cel i zakres prowadzonych badań, streszczenie w języku angielskim. Cytowana literatura obejmuje aż 242 pozycje naukowe polskie i zagraniczne, z przewagą tych drugich.

Cel badań został sformułowany czytelnie. Dotyczył opracowania nowych układów ekstrakcyjnych NTD wypełnionych nowymi sorbentami na bazie grafenu, oceny ich wydajności podczas przygotowania próbek ciekłych do analizy chromatograficznej. Cel główny pracy obejmował między innymi takie zadania badawcze jak:

- Przygotowanie m.in.: układu ekstrakcyjnego NTD z użyciem zredukowanego tlenku grafenu jako złoża sorpcyjnego,
- Dobranie optymalnej masy zredukowanego tlenku grafenu wypełniającego igłę,
- Optymalizację poszczególnych parametrów ekstrakcji próbek wodnych,
- Porównanie wydajności bezpośredniego sposobu ekstrakcji próbek ciekłych ze sposobem ekstrakcji fazy nadpowierzchniowej,
- Syntezę nowych sorbentów na bazie grafenu oraz charakterystykę właściwości fizykochemicznych,
- Aplikacyjność otrzymanego układu dla próbek rzeczywistych.

W tym miejscu pragnę podkreślić, że realizacja założonego celu głównego i zadań badawczych wymagała bardzo dużego eksperymentalnego wkładu pracy Doktorantki, który jako analityk ogromnie doceniam.

Wykaz dorobku naukowego Doktorantki (dołączony do rozprawy) jest dobry, składają się na niego trzy prace oryginalne, które ukazały się w bardzo dobrych czasopismach naukowych z listy filadelfijskiej. Dwie prace w *Journal Chromatography A* (Elsevier, IF=3,716) oraz jedna praca w *Analytical Letters* (Taylor & Francis, IF=1,206). Ponadto, dorobek naukowy obejmuje jedną pracę w czasopiśmie punktowanym przez MNiSW, mianowicie w *Analityce* oraz rozdział w monografii. Doktorantka brała udział w konferencjach krajowych

i zagranicznych, gdzie 4 razy prezentowała wyniki badań jako komunikaty ustne oraz 14 razy jako wystąpienia posterowe. Za swoje osiągnięcia naukowe otrzymała łącznie cztery nagrody i wyróżnienia.

Ocena merytoryczna rozprawy doktorskiej

Dokonując oceny merytorycznej rozprawy doktorskiej i dyskusji wyników za najbardziej wartościowe w przedstawionej pracy uznaję: opracowanie i szczegółową charakterystykę fizykochemiczną (metodą analizy elementarnej, BET, FTIR oraz SEM) nowych układów ekstrakcyjnych NTD, w których jako złoża sorpcyjne użyte zostały materiały na bazie grafenu, ponieważ są tylko nieliczne informacje literaturowe użycia grafenu i jego kompozytów jako wypełnień w technice ekstrakcyjnej *needle trap*.

Opracowane układy ekstrakcyjne są doskonałym narzędziem analitycznym w etapie przygotowania próbek ciekłych do analiz chromatograficznych. Dodatkowym atutem prezentowanych układów jest ograniczenie zużywanych odczynników chemicznych (rozpuszczalników organicznych), co w znaczny sposób redukuje wytwarzanie odpadów w czasie prowadzenia procesu analitycznego.

Uwagi

Z obowiązku recenzenta, który poza podkreśleniem zalet pracy ma także obowiązek wskazania pewnych błędów, uwag i postawienia pytań, niniejszym to czynię. Praca mgr Kamili Kędziory-Koch jest przygotowana bardzo starannie, układ pracy jest logiczny i czytelny, występuję nieliczne usterki redakcyjne, błędy interpunkcyjne. Dlatego pracę czyta się dobrze i z dużym zainteresowaniem, rysunki są bardzo staranne, opisane czytelnie .

Wśród niedociągnięć w pracy należy wymienić:

- raczej powiemy: Grafen był znany już wcześniej (str. 10, pierwszy akapit),
- Wykaz skrótów na początku rozprawy jest niekompletny, brak wyjaśnienia w języku polskim m.in. skrótów NIOSH, czy NTD,
- Występuje niekonsekwencja w zapisie, w tej samej linii raz związki są podawane słownie, innym razem wzorem (str. 15),
- Występuje niekonsekwencja w nazewnictwie jest np. kwas azotowy (V), ale obok już chloran potasu (str.14),
- Opis tabeli 5 a nagłówek tabeli (str. 64), jaka jest różnica między NTE a NTD ?
- Jaki rozpuszczalnik był stosowany do ekstrakcji próbek gleby ? (str.76),

- Chciałabym zapytać, czym się Pani kierowała przy wyborze igieł (kształtu)?
- Jaki jest przybliżony koszt wytworzenia układu ekstrakcyjnego NTD ?
- Praca doktorska wiele uwagi poświęca analizom chromatograficznym, jednak brak w niej przykładowych chromatogramów, chociażby w przypadku istotnych analiz chromatograficznych ekstraktów glebowych.

Podsumowanie recenzji

Pomimo wskazanych drobnych uchybień, stwierdzam, że Doktorantka wykazała się wiedzą w tematyce będącej przedmiotem rozprawy doktorskiej. Należy podkreślić **ogrom pracy doświadczalnej** przez Nią wykonanej oraz aplikacyjny charakter dysertacji.

Oceniając pracę doktorską mgr Kamili Kędziory-Koch stwierdzam, że praca dotyczy aktualnej i ważnej tematyki, zarówno pod względem poznawczym, jak i praktycznym oraz wnosi elementy nowości w zakresie otrzymywania nowych układów ekstrakcyjnych NTD, w których jako złoża sorpcyjne zastosowano materiały na bazie grafenu.

Praca spełnia warunki określone w art.13 ustawy z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym (Dz. U. z 2003 r., nr 65 poz. 595 wraz z późniejszymi zmianami).

Wniosek końcowy

Podsumowując, recenzowana rozprawa mgr Kamili Kędziory-Koch zatytułowana „Sorbenty na bazie grafenu i ich zastosowanie w technice ekstrakcyjnej *needle trap device*” spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim, wnoszę o dopuszczenie jej Autorki do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Ponadto, uważam, że praca ma elementy nowości naukowej, aplikacyjny charakter oraz wyniki zostały opublikowane w dobrych czasopismach naukowych o zasięgu międzynarodowym, dlatego wnioskuję o wyróżnienie tej rozprawy doktorskiej.

Joanna Kucińska-Czaplińska