

Poznań, dnia 31.01.2017 r.

RECENZJA

pracy doktorskiej Pani mgr Joanny Dobrzyńskiej

pt.: „Zastosowanie materiałów typu SBA-15 do wzbogacania i oznaczania wybranych pierwiastków metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej”

Recenzowana praca doktorska została wykonana pod kierunkiem Pana prof. dr. hab. Ryszarda Dobrowolskiego na Wydziale Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej (UMCS) i leży w zakresie badań prowadzonych przez grupę badawczą Promotora pracy, obejmującym m.in. spektralne metody oznaczania śladowych stężeń pierwiastków toksycznych, w szczególności analizę materiałów stałych na zawartość pierwiastków śladowych metodą GF AAS a w ostatnim czasie adsorpcję wybranych pierwiastków śladowych na adsorbentach mikro- i mezoporowatych. Przedmiot pracy doktorskiej jest wysoce interesujący, albowiem zakotwiczony jest w zakresie szeroko rozumianej analityki chemicznej.

Praca liczy 313 stron, zilustrowana jest 143 rysunkami i zawiera 47 tabel. Tytuł przedłożonej rozprawy doktorskiej został poprawnie zdefiniowany i odpowiada przedstawionym wynikom badań. Praca napisana jest w języku polskim, w układzie niemal klasycznym i jest podzielona na rozdziały:

- ✓ wstęp i część literaturową (113 strony);
- ✓ cel pracy (1 strona);
- ✓ część eksperymentalna/metodyka pracy (11 stron);
- ✓ omówienie wyników i ich dyskusja (137 strony);
- ✓ wnioski - podsumowanie końcowe wyników (6 stron).

Całość pracy zakończona jest spisem literatury, który obejmuje 429 prac. Dysertacja doktorska kończy się wykazem prac naukowych oraz komunikatów prezentowanych przez Doktorantkę publicznie, tj. 6 publikacji opublikowanych w czasopismach z listy JCR oraz 67 wystąpień na konferencjach krajowych i zagranicznych, co wyraźnie wskazuje, że tezy rozprawy doktorskiej zostały już bardzo dobrze opublikowane. Ponadto Autorka wykorzystuje swoją pracę w części literaturowej, tj. jest współautorką pozycji literaturowej 103.

Część doświadczalna pracy została poprzedzona kompetentnie i przejrzysto ujętym przeglądem literatury, w którym Pani mgr Joanna Dobrzyńska syntetycznie przedstawiła istotne zagadnienia związane z tematyką przedstawionej pracy. A mianowicie opisała pojęcia związane z występowaniem oraz zastosowaniem grupy pierwiastków platynowców (platyny i palladu) i typowych metali stanowiących zanieczyszczenie wód – arsenu, selenu i chromu. Przeprowadziła przegląd literaturowy nt. metodologii oznaczania ww. pierwiastków. W szczególności opisała techniki wzbogacania oznaczanych pierwiastków przed ich analitycznym oznaczeniem. Opisała także syntezę i modyfikację, charakterystykę uporządkowanych materiałów krzemionkowych. Ogólnie część literaturowa jest bardzo interesująca, tematy są trafnie dobrane, zaś Autorka właściwie stosuje przypisy literaturowe w tekście oraz przy podpisach rysunków. Na szczególne uznanie zasługuje zebranie danych literaturowych w postaci tabel przy każdym temacie, np. oznaczanie platyny i palladu z wykorzystaniem technik spektrofotometrycznych w tabeli 3, procedur oznaczania platyny, palladu, arsenu, chromu i selenu z wykorzystaniem techniki współstrącania jako sposobu wydzielania i wzbogacania w tabeli 7. W tej części Autorka nie ustrzegła się drobnych błędów, np. na stronie 25, czy też 28 podała niezbilansowane reakcje chemiczne, w tabeli 1 i 2 temperaturę podano w K, a w tekście występują °C, opisy na niektórych rysunkach, np. 1 są przesunięte, zaś w tabeli 12 brakuje opisu skrótów, np. d(100). Warto także nadmienić, że odkrycia materiałów SBA-15 dokonała grupa prof. Galena Stucky'ego z University of California, Santa Barbara – poz. literaturowa 374, której członkiem był Dongyuan Zhao (post-doc w latach 1997-98).

Kolejne części omawianej pracy to opis metodyki pracy, w szczególności opis stosowanej aparatury, odczynników oraz próbek stałych. W tych rozdziałach dysertacji Pani mgr Joanna Dobrzyńska przedstawiła dokładne warunki syntezy i modyfikacji uporządkowanych materiałów mezoporowatych oraz metodyki oznaczania platyny, palladu, arsenu, selenu i chromu. Doktorantka zaproponowała do badań 8 nowych materiałów typu SBA-15. Bardzo

trafnie zastosowała podobny system opisu charakterystyki dla każdej grupy badanych materiałów.

W ramach najbardziej objętościowej części pracy – omówienia wyników badań – Pani mgr Joanna Dobrzyńska w szczególności podjęła się:

- dogłębnej charakterystyki zsyntetyzowanych materiałów SBA-15 z wykorzystaniem wielu metod, m.in. skaningowej i transmisyjnej mikroskopii elektronowej, dyfrakcji rentgenowskiej, spektroskopii w podczerwieni oraz rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów;
- optymalizacji procesu adsorpcji jonów Pt(IV), Pt(II), Pd(II), Cr(VI), Se(VI), As(V);
- określenia wydajności desorpcji ww. jonów z powierzchni modyfikowanych materiałów mezoporowatych SBA-15;
- opracowania metodyki oznaczania, z wykorzystaniem materiałów typu SBA-15, pierwiastków śladowych z roztworów wodnych uzyskanych po rozтворzeniu próbek rzeczywistych oraz opracowanie procedur ich oznaczania.

W tej części pracy Autorka nie ustrzegła się drobnych błędów, np. brak krzywej A1 na rys. 18 czy podwójna numeracja wzorów nr 7 na stronie 154 i 155.

W kontekście omówionych wyżej badań chciałabym podkreślić, że recenzowana praca traktuje nie tylko o skutecznym usuwaniu jonów Pt(IV), Pt(II), Pd(II), Cr(VI), Se(VI), As(V), ale także, na bazie wyników w tym głównym nurcie badań, stanowi pogłębione studium w zakresie metodologii oznaczania platyny, palladu, chromu, arsenu i selenu.

Do najważniejszych osiągnięć pracy doktorskiej Pani mgr Joanny Dobrzyńskiej zaliczam:

1. Wykazanie różnic parametrów teksturalnych i strukturalnych uporządkowanych materiałów mezoporowatych typu SBA-15 w zależności od użytego modyfikatora zawierającego atomy siarki bądź azotu.
2. Wyznaczenie wartości pH początkowego i równowagowego roztworu zapewniające możliwie najwyższe wielkości adsorpcji badanych jonów Pt(IV), Pt(II), Pd(II), Cr(VI), Se(VI), As(V) na modyfikowanych SBA-15.

3. Określenie kinetyki adsorpcji ww. jonów na modyfikowanych SBA-15.
4. Wyznaczenie przebiegu izoterm adsorpcji jonów Pt(IV), Pt(II), Pd(II), Cr(VI), Se(VI) i As(V) na powierzchni modyfikowanych SBA-15, określenie pojemności adsorpcyjnych zsyntezowanych materiałów oraz potencjalną możliwość ich zastosowania w celach analitycznych do wydzielania i wzbogacania pierwiastków śladowych z próbek środowiskowych.
5. Zaproponowanie schematu postępowania analitycznego umożliwiającego oznaczenie platyny i palladu w próbkach geologicznych, biologicznych i środowiskowych oraz śladowych stężeń arsenu w próbkach wodnych.

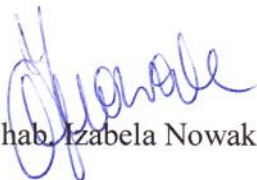
Obowiązkiem recenzenta jest nie tylko wskazanie pewnych niedokładności, błędnych sformułowań, kolokwializmów ale przede wszystkim ocena merytoryczna, która ma wskazać pewne niejasności czy sugestie. Generalnie praca jest napisana poprawnie językowo, stylistycznie, wyróżnia się ponadto bogatą i niezwykle estetyczną szatą graficzną i nie zawiera większych błędów merytorycznych. Mam tylko kilka uwag i pytań, które stawiam w celu doprecyzowania pewnych fragmentów:

1. Autorka nie przedstawiła informacji na temat sposobu wyboru określonej grupy alkoksylanów, a w szczególności zamiennie stosowanie tetraetoksy- i tetrametoksylany, które charakteryzują się różną rozpuszczalnością.
2. W ramach pracy przeprowadzono badania dotyczące wpływu stężenia jonów chlorkowych na wielkość adsorpcji jonów Pt(IV), Pt(II), Pd(II), Cr(VI), Se(VI) i As(V). Czy oznaczono stężenie jonów chlorkowych na powierzchni materiałów mezoporowatych, które są generowane podczas syntezy tychże materiałów? W szczególności widma XPS na rys. 25 wskazują na ich obecność, a tym samym powierzchniowe jony chlorkowe mogą mieć wpływ na procesy adsorpcji.
3. W ramach badań prowadzonych z wykorzystaniem XPS wykazano redukcję Pt(IV) do Pt(II) oraz Cr(VI) do Cr(III), Se(VI) do Se(0), As(V) do As(III). Jaki wpływ na otrzymane wyniki miało wykonywanie badań w UHV?
4. Interesujące, z punktu widzenia recenzenta, byłoby uzyskanie informacji na temat motywacji przy wyborze jonów do procesu adsorpcji, a więc dlaczego Pt(IV) i Pt(II) w przypadku platyny a jedynie Cr(VI) a nie Cr(III) dla chromu?

5. Na stronie 127 przedstawiono starą nomenklaturę – obserwowany typ izoterm to IVa. Od 2015 r. obowiązuje nowa opisana w pracy Matthias Thommes, Katsumi Kaneko, Alexander V. Neimark, James P. Olivier, Francisco Rodriguez-Reinoso, Jean Rouquerol and Kenneth S.W. Sing, *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)*, Pure Appl. Chem. 2015; 87(9-10): 1051–1069.

Podsumowując, cel pracy został osiągnięty, praca posiada elementy nowości naukowej, a Autorka wykazała, iż jest dobrym eksperymentatorem i potrafi interpretować otrzymane wyniki w sposób właściwy.

Stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr Joanny Dobrzyńskiej zgodnie z rozporządzeniem MENiS z dnia 15 stycznia 2004 (Dz. U. z 2004 r., nr 15 poz.128 z późniejszymi zmianami) oraz art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2003 r., nr 65 pozycja 595 z późniejszymi zmianami) w pełni odpowiada wymogom określonym przez wyżej wymienione ustawy. Recenzowana rozprawa reprezentuje bardzo dobry poziom naukowy, zawiera elementy nowości naukowej, a wymienione powyżej uwagi polemiczne i pytania nie umniejszają mojej bardzo wysokiej oceny recenzowanej pracy. Doktorantka uzyskała szereg ciekawych rezultatów. Napisana przez Panią Dobrzyńską rozprawa świadczy, że posiada wiedzę i umiejętności, którymi powinien charakteryzować się doktor. Wobec powyższego wnioskuję o przyjęcie pracy i dopuszczenie do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Ponadto, biorąc pod uwagę bardzo wysoki poziom recenzowanej pracy doktorskiej oraz wszystkie jej walory wymienione w recenzji wnioskuję o wyróżnienie pracy doktorskiej w stosownym trybie.


Prof. dr hab. Izabela Nowak

