



UNIwersytet w Białymstoku
Wydział Biologiczno-Chemiczny
Instytut Chemii

Prof. dr hab. Beata Godlewska-Żyłkiewicz

15-245 Białystok, ul. K. Ciołkowskiego 1, ☎/ fax (85) 7470113, 7388257;
e-mail: bgodlew@uwb.edu.pl

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Joanny Dobrzyńskiej
**„Zastosowanie materiałów typu SBA-15 do wzbogacania i oznaczania wybranych
pierwiastków metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej”**

Oznaczanie pierwiastków śladowych w próbkach środowiskowych technikami spektrometrii atomowej stanowi duże wyzwanie dla analityków, głównie z powodu zbyt wysokich granic oznaczalności stosowanych metod oraz występowania szeregu interferencji w etapie detekcji. Często dopiero wprowadzenie do procedury analitycznej etapu wydzielenia analitu z próbki i/lub jego wzbogacenia przed etapem oznaczania technikami instrumentalnymi pozwala na uzyskanie rzetelnych wyników oznaczeń. Niewątpliwie jedną z najbardziej uniwersalnych i najczęściej stosowanych technik wydzielenia metali jest ekstrakcja do fazy stałej z wykorzystaniem stałych sorbentów. Wymagania stawiane takim materiałom to przede wszystkim selektywność, szybka kinetyka reakcji, wysoka pojemność sorpcyjna oraz możliwość łatwej regeneracji.

W ostatnich latach w literaturze światowej obserwować można szybki rozwój badań związanych z syntezą materiałów o pożądanym właściwościach oraz ich nowymi obszarami zastosowań. Celem prac wielu grup badawczych jest uzyskanie materiałów selektywnych w stosunku do badanego analitu. Materiały SBA-15 zsyntezowane zostały po raz pierwszy w 1997 roku w USA przez zespół prof. Zhao. Od tego czasu, dzięki uporządkowanej sieci porów i dużej powierzchni właściwej, znalazły zastosowanie między innymi jako efektywne sorbenty wielu substancji organicznych, a po wzbogaceniu powierzchni tych materiałów grupami funkcyjnymi, również jonów metali.

Mgr Joanna Dobrzyńska w swojej pracy doktorskiej podjęła się przygotowania i scharakteryzowania nowych zmodyfikowanych materiałów sorpcyjnych typu SBA-15, przeznaczonych do wydzielenia i wzbogacania wybranych pierwiastków w próbkach rzeczywistych. Właściwości fizykochemiczne zsyntezowanych materiałów scharakteryzowała za pomocą szerokiej gamy technik analitycznych, które pozwoliły również na zbadanie mechanizmu adsorpcji wybranych jonów metali. Materiały te oceniła też pod kątem

praktycznego wykorzystania do wydzielenia i wzbogacania platyny, palladu, chromu, selenu i arsenu z próbek środowiskowych przed ich oznaczaniem techniką atomowej spektrometrii absorpcyjnej. Tematyka badań prowadzonych przez mgr Joannę Dobrzyńską jest aktualna i wpisuje się w najnowsze trendy rozwoju chemii analitycznej, zaś zakres zaplanowanych prac jest wyjątkowo szeroki, szczególnie biorąc pod uwagę liczbę analizowanych układów, siedem materiałów sorpcyjnych i pięć pierwiastków, oraz stosowanych technik analitycznych. Rozprawa wykonana została w Zakładzie Chemii Analitycznej i Analizy Instrumentalnej Wydziału Chemii Uniwersytetu Marii Curie Skłodowskiej w Lublinie pod kierunkiem prof. dr hab. Ryszarda Dobrowolskiego.

Ocena konstrukcji i zakresu badań przedstawionych w rozprawie

Rozprawa doktorska mgr Joanny Dobrzyńskiej została przedstawiona w formie oprawionego maszynopisu obejmującego 313 stron, w którym znajdują się 143 rysunki i 47 tabel. Pracę rozpoczyna objaśnienie stosowanych skrótów i akronimów. Oprócz zwyczajowych części pracy, na którą składają się wstęp, cel pracy, część literaturowa, część doświadczalna i literatura, rozprawa zawiera dodatkowo spis dorobku naukowego Doktorantki. Bibliografia zawiera 429 pozycji literaturowych.

Przegląd literatury rozpoczyna zwięzły opis występowania, zastosowania i charakterystyki chemicznej platyny i palladu oraz chromu, arsenu i selenu. Szczególną uwagę poświęcono równowagom w roztworach wodnych chlorkowych kompleksów platyny(II, IV) i palladu(II) oraz arsenianów (III, VI), selenianów (IV, VI), chromianów (VI) oraz jonów Cr(III). Informacje te wykorzystano podczas dyskusji wyników. Obszerny rozdział 3 poświęcono zagadnieniom przygotowania próbek do oznaczania wybranych analitów, ze szczególnym uwzględnieniem źródeł błędów powstających podczas tych etapów oraz metod przeprowadzania próbek stałych do roztworu. Z wiedzy tej również skorzystano podczas prowadzenia badań. W rozdziale opisano również spektrometryczne metody oznaczania analitów, szczególnie skupiając się na efektach interferencyjnych i możliwościach ich eliminacji w technikach atomowej spektrometrii emisyjnej i, stosowanej w badaniach, atomowej spektrometrii absorpcyjnej. Podrozdział 3.5.3 poświęcony został oznaczaniu pierwiastków techniką ICP-MS, w tym w postaci ciała stałego technikami wykorzystującymi wprowadzanie próbki do plazmy w postaci zawiesiny lub za pomocą ablacji laserowej (LA-ICP-MS). W 30-stronicowym rozdziale 4 przedstawiono metody wzbogacania analitów za pomocą reakcji współstrącania oraz technikami ekstrakcyjnymi w układzie ciecz-ciecz oraz ciecz-ciało stałe. Przykłady proponowanych w literaturze procedur wydzielenia metali tymi technikami przedstawiono w tabelach 7-10. Ostatni rozdział tej części poświęcony jest mezoporowatym materiałom krzemionkowym, ze szczególnym uwzględnieniem materiału SBA-15, metodom ich syntezy i charakterystyce.

Do części teoretycznej mam kilka uwag:

Doktorantka wnikliwie zapoznała się z pracami dotyczącymi metod oznaczania i wzbogacania pierwiastków (w bibliografii rozprawy znajduje się ponad 300 odnośników do publikacji naukowych). Przegląd literatury dowodzi, że posiada Ona ogólną wiedzę w tym zakresie. Jednak na etapie przygotowywania rozprawy powinna zostać przeprowadzona krytyczna selekcja materiału literaturowego, szczególnie pod kątem jego przydatności podczas interpretacji i dyskusji wyników. W przeglądzie można było pominąć prawie 50 prac na temat oznaczania wybranych pierwiastków metodą ICP-MS, szczególnie z wykorzystaniem ablacji laserowej, oraz ponad 60 prac opisujących metody wydzielania analitów nowoczesnymi odmianami techniki ekstrakcji ciecz-ciecz, które nie są bezpośrednio związane z tematem pracy.

Ponad 100-stronicowa część literaturowa dotyczy głównie analitycznych aspektów badań, podczas gdy część eksperymentalna obejmuje badania parametrów fizykochemicznych przygotowanych materiałów. Warto byłoby zatem krótko opisać metody badań materiałów sorpcyjnych oraz podać, jakiego typu informacje charakteryzujące sorbenty, można uzyskać za pomocą technik pomiarowych stosowanych w doświadczalnej części pracy. Brakuje również krótkiego przedstawienia zastosowań krzemionkowych materiałów mezoporowatych, również modyfikowanych, zwłaszcza jako sorbentów (np. Kang et al. (2004)).

W mojej opinii, chociaż część literaturowa wyczerpująco ilustruje stan badań nad metodami wydzielania/wzbogacania i oznaczania wybranych pierwiastków technikami spektrometrycznymi, to w jej końcowej części brakuje bardzo krótkiego uzasadnienia celu ich podjęcia. Pomimo tego jestem przekonana, że tematyka badań podjętych przez Doktorantkę jest ważna, zarówno z poznawczego jak i praktycznego punktu widzenia, a praca doktorska zawiera wiele elementów nowości naukowej.

Badania własne mgr Joanna Dobrzyńska rozpoczęła od przygotowania siedmiu mezoporowatych materiałów sorpcyjnych SBA-15 modyfikowanych różnymi ilościami trialkoksyorganosilanów zawierających grupy aminowe (aminopropylotrietoksysilan - APTES z grupami I-rzędowymi, N-[3-(trimetoksylo)propylo]etylenodiamina - TMPED z grupami I- i II-rzędowymi) lub grupy tiolowe (3-merkaptopropyltrimetoksysilan - MPTMS). Następnie przeprowadziła charakterystykę właściwości fizykochemicznych otrzymanych materiałów. Porowatą strukturę materiałów Doktorantka zbadała metodą niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji azotu. Na podstawie izoterm adsorpcji/desorpcji (pętla histerezy) wykazała, że materiały takie charakteryzują się obecnością mezoporów. Stwierdziła, że materiały modyfikowane grupami aminowymi posiadają dużą powierzchnię właściwą, a rodzaj i liczba grup aminowych nie wpływa, ani na powierzchnię właściwą, ani na objętość porów. Niekorzystny wpływ na stopień rozwinięcia powierzchni oraz objętość i rozmiar porów (spadek rozmiaru mezoporów) miała natomiast wzrastająca ilość grup tiolowych w materiałach. Stopień

uprządkowania materiałów Doktorantka zbadala metodą dyfraktometrii rentgenowskiej. Stwierdziła, że wzrost ilości grup aminowych i tiolowych w sorbencie wpływa niekorzystnie na stopień uporządkowania materiałów, jednak w tym przypadku wpływ grup aminowych jest znacznie silniejszy niż grup tiolowych. Obrazy powierzchni materiałów zarejestrowane techniką skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) wykazały, że modyfikacja krzemionki grupami aminowymi nie zaburza jej morfologii, natomiast wprowadzenie grup tiolowych wpływa na rozmiar, kształt (pręty vs. kształt kulisty) oraz wzajemne położenie agregatów krzemionki. Obrazy sorbentów uzyskane metodą transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) pokazały zanik uporządkowania struktury mezoporowatej oraz obecność fazy bezpostaciowej w materiale modyfikowanym grupami aminowymi w stosunku do materiału niemodyfikowanego. Nie zamieszczono niestety zdjęcia TEM materiału zawierającego grupy tiolowe, które być może pozwoliłoby na wyciągnięcie jednoznacznego wniosku dotyczącego wpływu rodzaju modyfikacji na strukturę i uporządkowanie materiałów. Wydaje się, że powyższe wyniki badań nie są ze sobą spójne. Proszę o komentarz do tego zagadnienia.

Mgr Dobrzyńska potwierdziła obecność grup funkcyjnych zawierających siarkę, azot (grupy aminowe protonowane i nieprotonowane) oraz chlor występujących na powierzchni modyfikowanego SBA-15 metodą spektroskopii fotoelektronów wybijanych promieniowaniem X (XPS). Metodę tę wykorzystwała także do wyjaśnienia mechanizmu wiązania badanych metali na sorbentach. Stwierdziła, że na sorbentach modyfikowanych grupami aminowymi jony Pt(IV) oraz As(V) ulegają w procesie sorpcji redukcji odpowiednio do Pt(II) i As(III), zaś sprotonowane II-rzędowe grupy aminowe uwalniają jednocześnie protony do roztworu. Proces sorpcji Pt(IV) zachodzi więc przy udziale grup I-rzędowych. Pt(IV) podczas sorpcji na materiałach modyfikowanych grupami tiolowymi ulega redukcji, utleniając część (ok. 10%) grup -SH do SO_3^{2-} . Również jony Cr(VI) i Se(VI) utleniają grupy tiolowe, ulegając jednocześnie częściowej redukcji odpowiednio do Cr(III) i Se(0). Zastosowanie techniki XPS pozwoliło na uzyskanie cennych informacji o procesach przebiegających na powierzchni materiałów. Tę część pracy oceniam bardzo wysoko, chociaż zabrakło w niej, zapowiedzianego na str. 141, opisu badań materiałów po sorpcji jonów Pt(II).

Dalsza część pracy mgr Dobrzyńskiej dotyczy badania adsorpcji wybranych jonów metali na modyfikowanych sorbentach SBA-15 w warunkach statycznych (Rozdział 10). Podczas optymalizacji, porównując wartości adsorpcji jonów uzyskane na różnych materiałach względem materiału najlepszego (tak przypuszczam, gdyż zabrakło zdefiniowania pojęcia „adsorpcja względna” oraz „efektywność adsorpcji”), ustaliła pH roztworu jonów, przy którym adsorpcja zachodzi najbardziej efektywnie oraz czas kontaktu roztworu z sorbentem. Dane te wykorzystwała do wyznaczenia rzędowości reakcji sorpcji jonów. Stwierdziła, że w większości przypadków, z wyjątkiem sorpcji Pt(IV) i Pt(II) (!) na materiałach modyfikowanych grupami

tiolowymi, proces ten dobrze opisuje równanie pseudo-drugiego rzędu. Zaskakujące są wyniki dotyczące czasu ustalania równowagi, np. na sorbencie A3 – od 10 min do 64 h. Skąd wynikają tak duże różnice dla różnych jonów? Moim zdaniem nie można tego tłumaczyć hydrofobowością sorbenta, gdyż wszystkie procesy prowadzone są w podobnym środowisku chemicznym (mimo pewnych różnic w pH i stężeniach jonów metali). Skąd tak długi czas ustalania równowagi dla Pt(IV) i Pd(II), podczas gdy wiadomo, że anionowe chlorkowe kompleksy Pt(IV) i Pd(II) są bardziej labilne niż kompleksy Pt(II)? Ten efekt dobrze widać dla materiałów L1-L4. Warto sięgnąć do literatury i przeanalizować reakcje transformacji jonów zachodzące w roztworze podczas długiego czasu prowadzenia badań (np. prace Nachtigalla oraz Nischwitz). Dyskusję tę warto uzupełnić korzystając z wcześniejszych wyników fizykochemicznych badań materiałów (uwzględniając np. dostępność grup funkcyjnych w materiałach o różnym stopniu uporządkowania i porowatości).

Doktorantka zbadala również wpływ nadmiaru jonów chlorkowych i azotanowych(V), które określiła jako jony konkurencyjne, na efektywność sorpcji metali w formie anionowej, zaś na podstawie izoterm adsorpcji wyznaczyła pojemność sorpcyjną badanych materiałów. Ponadto, korzystając z otrzymanych wyników, spróbowała opisać proces sorpcji jonów na modyfikowanych materiałach za pomocą modeli Langmuira i Freundlicha, uzyskując w ten sposób informację o heterogeniczności energetycznej powierzchni SBA-15 modyfikowanej grupami aminowymi i tiolowymi w danym procesie. W tej części, na podstawie wyznaczonych stałych Langmuira i Freundlicha, warto byłoby sformułować wnioski dotyczące różnic w powinowactwie analitów do badanych materiałów. Przeprowadzone badania sugerują również mechanizm sorpcji jonów na różnych materiałach.

Doktorantka wyznaczyła również efektywność sorpcji jonów w optymalnych warunkach (w stosunku do początkowego stężenia analitów) oraz ich desorpcji z badanych sorbentów za pomocą roztworów kwasu solnego i azotowego(V) oraz kwasowego roztworu tiomocznika. Tutaj pojawia się pytanie, czy przy badaniach wpływu stężenia jonów chlorkowych na efektywność adsorpcji i desorpcji jonów, uwzględniono obecność jonów chlorkowych dodanych do roztworów jonów podczas ustalania pH (optymalne $\text{pH}_{\text{Pd(II)}} = 1$)? Warto również w tym kontekście zastanowić się skąd wynikają różnice: (a) we wpływie stężenia jonów $\text{Cl}^-/\text{NO}_3^-$ na efektywność sorpcji Pt(II)/(IV) i Pd(II) na materiałach modyfikowanych grupami aminowymi oraz (b) pojemności sorpcyjnej tych materiałów względem platyny i palladu.

Na zakończenie tej części pracy bardzo przydałaby się tabela zestawiająca optymalne warunki sorpcji pierwiastków na badanych materiałach i ich charakterystykę, np. takie jak: pH roztworu próbki, selektywność, maksymalna pojemność sorpcyjna, efektywność wymywania analitu, stopień uporządkowania i objętość porów danego materiału. Zebrane w ten sposób wyniki ułatwiłyby Doktorantce dyskusję wyników, pozwoliły na wyciągnięcie dodatkowych

wniosków i łatwiejszy wybór sorbenta do zastosowań praktycznych. W wielu przypadkach Doktorantka ogranicza się niestety do opisu zaobserwowanych zjawisk bez próby ich interpretacji.

Z kilkoma sformułowaniami zawartymi w tej części rozprawy nie mogę się zgodzić. Jony chlorkowe i azotanowe(V) będą jonami konkurencyjnymi tylko w przypadku, gdy badane metale będą ulegały sorpcji w procesie wymiany jonowej. W przypadku mechanizmu polegającego na chemisorpcji (jak to ma prawdopodobnie miejsce w przypadku jonów platynowców na materiałach modyfikowanych grupami tiolowymi) jonami konkurencyjnymi będą jony innych metali wykazujących powinowactwo do siarki. Ponadto mgr Dobrzyńska napisała, że materiały A1-A3 mogą być komercyjnie wykorzystywane do odzyskiwania platyny ze ścieków komunalnych (str. 210) czy przemysłowych (str. 232). Jest to zbyt daleko idący wniosek, gdyż Doktorantka nie badała wpływu związków organicznych, ani dużych nadmiarów innych jonów obecnych w ściekach na proces sorpcji platyny. Badania w próbkach nieminerlizowanych nie były prowadzone, a trudno sobie wyobrazić instalację do odzyskiwania platynowców ze ścieków, w której trzeba je wstępnie zmineralizować. Brak jest również uzasadnienia stwierdzenia (str. 232), że sorbent po regeneracji można wielokrotnie stosować, gdyż Doktorantka takich badań nie prowadziła lub nie podaje ich wyników.

Wybrane materiały zostały zastosowane do wydzielania analitów z próbek rzeczywistych, np. platyny i palladu z materiałów geologicznych i pyłu drogowego (materiał A2), platyny z moczu (materiał A2), palladu z odpadów (na jakim materiale?), arsenu z próbek wzbogaconej wody wodociągowej (L4). Oznaczenia prowadzono techniką dozowania zawiesiny GFAAS. W celu eliminacji tła pochodzącego od krzemionki materiały sorpcyjne wstępnie roztwarzano w 40% HF, a następnie dodawano 60% PTFE w celu usunięcia krzemionki w postaci lotnego SiF₄ przez etapem atomizacji. Doktorantka przeprowadziła również walidację metody oznaczania platyny i palladu techniką GFAAS w próbkach geologicznych ze wstępnym zateżaniem na modyfikowanym materiale typu SBA-15. Poprawność metody potwierdziła przeprowadzając analizę certyfikowanych materiałów odniesienia oraz wzbogaconych próbek. Podczas obliczania niepewności pomiaru zabrakło niepewności związanej z odmierzaniem 0,1 mL PTFE, jednak należy przypuszczać, że udział tej składowej w budżecie niepewności wynosić będzie < 1%, nie będzie więc wpływał istotnie na wyznaczoną niepewność zawartości analitów (Pt i Pd) w badanych próbkach, szczególnie że niepewność wyników tych oznaczeń kształtuje się na poziomie 20-25%. Doktorantce nie udało się opracować procedury oznaczania chromu i selenu na modyfikowanych materiałach SBA-15.

Ocena redakcyjnej strony pracy:

Praca przygotowana jest starannie, bogato ilustrowana, napisana poprawnym językiem. Forma pracy jest klarowna, chociaż praca zyskałaby, gdyby Doktorantka zamieściła na końcu każdego rozdziału cząstkowe wnioski z badań. Pewne potknięcia terminologiczne i pomyłki podaję poniżej.

Niewłaściwie zostały użyte terminy: „Niskie granice wykrywalności..” zamiast „wysokie granice wykrywalności” (str. 44), „najwyższa pojemność adsorpcyjna” podczas gdy na rysunku przedstawiona jest adsorpcja względna (str. 170). Niefortunnie sformułowane zostały zapisy na str. 185 „ilość adsorbentu zaadsorbowanego w równowadze adsorpcyjnej”, na str. 209 „Brak możliwości wykrycia i oznaczenia ...Pt(IV) ... dowodzi, że materiały mogą być wykorzystane do jej ilościowego wydzielania...” oraz na str. 227 „ działanie równaniem ... na dane eksperymentalne ... pozwala na ...”.

Ponadto:

W tabeli 4 (str. 45) jest pomyłka - interferencje podczas oznaczania Pt pochodzą od glinu (Al). Rozdziały 3 oraz 11.3 mają takie same tytuły. W tytule rozdziału 6 (spis treści i str. 116) pojawiają się „materiały roślinne i żywność”, które nie zostały opisane w rozprawie. Na rysunku 25 dwukrotnie zamieszczono widmo XPS materiału L2. Rysunki 53 i 54 dotyczą badań jonów As(V), a nie Cr(VI). Na str. 250 Doktorantka podaje, że do wydzielania Pt z próbek moczu stosować będzie materiał L4 i A2, ale w kolejnym rozdziale znalazłam opis procedury z użyciem jedynie materiału A2. Opis rysunku 135 (str. 251) dotyczy jonów Pd(II), a nie Pt(IV). Czasami niekonsekwentnie stosowane są symbole, np. $a = a_{eq}$ oraz $c_r = c_{eq}$ (porównaj str. 185 i 217). Na str. 253 Doktorantka opisuje próbki roślinne do oznaczeń chromu. Czy oznaczenia takie były wykonywane? Brakuje odnośnika literaturowego dotyczącego zastosowania HF i PTFE do eliminacji interferencji pochodzących od krzemionki w technice GFAAS? W pracy występuje pewna niezgodność pomiędzy opisem procedury oznaczania Pt i Pd w postaci zawiesiny (porównaj str. 259 i rys. 141 oraz str. 266).

Wnioski

W procesie projektowania i syntezy nowych materiałów do wydzielania i wzbogacania jonów metali najważniejsze jest poznanie kluczowych elementów decydujących o ich właściwościach sorpcyjnych. Do ich praktycznego wykorzystania niezbędna jest wiedza na temat czynników, które rządzą tworzeniem miejsc aktywnych oraz zjawiskiem wiązania jonu metalu. Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska zawiera bogaty materiał doświadczalny dotyczący tych zagadnień, pokazuje również dociekliwość Doktorantki przy prowadzeniu pracy naukowej. Mam nadzieję, że uwagi zawarte w recenzji skłonią Doktorantkę do jeszcze wnikliwszej analizy uzyskanych wyników, gdyż uważam, że mnogość zbadanych układów

sorpcyjnych oraz kompleksowa charakterystyka przygotowanych materiałów są cennym źródłem danych, które po opracowaniu mogą stanowić podstawę do wysnucia ogólniejszych wniosków o tych właśnie kluczowych elementach. Praca jest metodycznie poprawna, badania zostały właściwie zaplanowane, przeprowadzone i opisane. Założone przez Doktorantkę ambitne cele rozprawy zostały zrealizowane. Doktorantka wykazała również praktyczną użyteczność przygotowanych materiałów sorpcyjnych, opracowując metodę analityczną i wykorzystując je do wydzielenia platyny i palladu z bardzo złożonej matrycy próbek geologicznych i biologicznych oraz arsenu w wód.

Do tej pory materiał opisany w rozprawie stał się podstawą 3 oryginalnych prac opublikowanych w czasopismach o zasięgu międzynarodowym o wysokich współczynnikach oddziaływania oraz około 30 doniesień konferencyjnych. Ponadto mgr Joanna Dobrzyńska jest współautorką 3 innych prac opublikowanych w wysoko punktowanych czasopismach oraz około 40 wystąpień konferencyjnych, co świadczy o jej dużej aktywności naukowej.

Podsumowując moją ocenę rozprawy doktorskiej mgr Joanny Dobrzyńskiej stwierdzam, że recenzowana rozprawa spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim określone w art.13 *Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym z dnia 14 marca 2003 r.* i wnoszę do Rady Wydziału Chemii UMCS o dopuszczenie pani mgr Joanny Dobrzyńskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Białystok, 27.12.2016 r.