



Recenzja Pracy Doktorskiej
Pani mgr Marzeny Dąbrowskiej
pt.

**Synteza i zastosowanie modyfikowanych materiałów SBA-15
z odwzorowaniem jonowym w analityce wybranych metali szlachetnych**

Wydział Chemii

Wykorzystanie metali szlachetnych w różnych obszarach technologii i przemysłu, pomimo ich niewątpliwego deficytu na rynkach światowych, stopniowo wzrasta. Jest to spowodowane unikalnymi własnościami tych metali, takimi jak ich odporność chemiczna czy przewodnictwo elektryczne i cieplne. Z coraz powszechniejszym stosowaniem metali szlachetnych wiąże się ich wzrastająca zawartość w środowisku naturalnym, gdzie mogą występować w postaci związków o wysokiej biodostępności i toksyczności. Dlatego rozwijanie nowych i udoskonalanie istniejących metod analitycznych, dostosowanych do oznaczania nawet bardzo małych zawartości tych metali w próbkach środowiskowych, jest niezwykle ważnym problemem badawczym. W ten nurt badawczy wpisuje się rozprawa doktorska przygotowana przez panią mgr Marzenę Dąbrowską w Zakładzie Chemii Analitycznej i Analizy Instrumentalnej na Wydziale Chemii UMCS pod opieką promotorską pana prof. dr hab. Ryszarda Dobrowolskiego.

Doktorantka, w ramach swoich prac badawczych, podjęła próbę opracowania efektywnych układów adsorpcyjnych na bazie mezoporowatego materiału krzemionkowo-organicznego z odwzorowaniem jonowym o strukturze szkieletu krzemionkowego typu SBA-15. Uzyskane materiały adsorpcyjne były badane pod kątem możliwości selektywnej adsorpcji wybranych metali szlachetnych, mającej na celu ich wzbogacenie i oddzielenie od matrycy, a przez to zwiększenie dokładności oznaczania. Praca badawcza miała charakter interdyscyplinarny lokujący się na granicy inżynierii materiałowej, która odnosi się do syntezy zaawansowanych materiałów adsorpcyjnych oraz chemii, a w szczególności chemii analitycznej, odnoszącej się do oznaczania metali szlachetnych obecnych w próbkach środowiskowych. Dobór tematyki pracy doktorskiej uważam za w pełni uzasadniony. Z jednej strony podjęto badania naukowe w ważnym obszarze odnoszącym się do skażenia środowiska

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



UNIWERSYTET
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

naturalnego metalami szlachetnymi, a przede wszystkim analizy tego typu zanieczyszczeń w próbkach środowiskowych. Z drugiej strony podjęte prace badawcze mają w dużej mierze charakter innowacyjny i mogą w przyszłości odegrać istotną rolę w rozwoju metod i procedur analitycznych.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska ma klasyczny układ, na który składa się *Część literaturowa* i *Część doświadczalna*, poprzedzone *Wstępem*. Rozprawę doktorską zamykają *Podsumowanie i wnioski*, *Spis literatury*, *Streszczenia* w języku polskim i angielskim oraz prezentacja dorobku naukowego Doktorantki.

W części literaturowej Pani Marzena Dąbrowska skoncentrowała się na prezentacji trzech podstawowych zagadnień odnoszących się do przeprowadzonych przez nią prac badawczych. Pierwszym z nich są krzemionkowe materiały mezoporowate z odwzorowaniem jonowym, dla których omówiono podstawowe metody syntezy, ich własności fizykochemiczne ze szczególnym uwzględnieniem własności adsorpcyjnych. Ponadto, Doktorantka w *Części literaturowej* zawarła podstawowe informacje dotyczące badanych metali szlachetnych, czyli platyny, palladu i złota, odnoszące się do ich występowania w środowisku naturalnym, własności fizykochemicznych, zastosowania, a przede wszystkim wpływu na organizmy żywe. *Część literaturową* zamykają opis metod stosowanych do wzbogacania oraz oznaczania metali szlachetnych. Ponadto, w tej części rozprawy doktorskiej został zdefiniowany cel pracy, którym „...była synteza i charakterystyka fizykochemiczna materiałów SBA-15 z odwzorowanymi jonami Pt(IV), Pt(II), Pd(II) i Au(III) modyfikowanymi za pomocą alkosylanu zawierającego grupy rodankowe oraz ocena ich przydatności do wstępnego wydzielania i wzbogacania platyny, palladu i złota z roztworów otrzymanych po mineralizacji rzeczywistych próbek geologicznych.”

Uważam, że Doktorantka w sposób prawidłowy dobrała zagadnienia omówione w *Części literaturowej*. Rozdział ten w doskonały sposób wprowadza czytelnika zarówno w problematykę syntezy materiałów adsorpcyjnych uzyskiwanych na bazie mezoporowatych materiałów krzemionkowych, jak i zagadnienia związane z zastosowaniem tych materiałów w etapie wzbogacania jonów metali szlachetnych przed ich oznaczeniem. Cel badań został zdefiniowany w sposób prawidłowy. Ta część rozprawy doktorskiej została przygotowana w sposób bardzo staranny zarówno pod względem merytorycznym, jak i edytorskim. Pomimo mojej wysokiej oceny *Części literaturowej* rozprawy doktorskiej pozwolę sobie zwrócić uwagę na drobne uchybienia. Na str. 56 Doktorantka prezentując zastosowania metali szlachetnych opisuje katalizator trójfunkcyjny stosowany do oczyszczania gazów spalinowych emitowanych przez silniki samochodowe z zapłonem iskrowym. Jedną z funkcji tego katalizatora jest redukcja tlenków azotu (NO_x). Nie mogę zgodzić się ze

Wydział Chemii

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



UNIWERSYTET
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Wydział Chemii

stwierdzeniem, że „... katalizator trójfunkcyjny pozwala na równoczesne prowadzenie redukcji tlenków azotu NO_x do cząsteczek O_2 i N_2 , ...”. Przytoczone powyżej stwierdzenie, że produktami redukcji NO_x jest azot i tlen cząsteczkowy wskazywałoby raczej na proces rozkładu tlenku azotu, który jest jak na razie w przypadku NO i NO_2 w sferze życzeń, które być może uda się w przyszłości zrealizować. W rzeczywistości tlenki azotu są w obecności katalizatora trójfunkcyjnego redukowane przez inne składniki gazów spalinowych, takie jak CO , H_2 i węglowodory, a produktami reakcji jest azot cząsteczkowy i w zależności od rodzaju reduktora CO_2 lub/i H_2O . Ponadto, na str. 19 Autorka podaje zakres średnic kanałów w mezoporowatych materiałach krzemionkowych w $\text{\AA}$, a w pozostałych opisach w nm . Wydaje się, że w całej rozprawie doktorskiej powinien być konsekwentnie stosowany jeden typ jednostek. Te uchybienia mają jedynie charakter marginalny i nie zmieniają mojej jednoznacznie pozytywnej oceny tej części rozprawy doktorskiej.

Kolejny, najobszerniejszy rozdział rozprawy doktorskiej stanowi *Część doświadczalna*, w której Autorka szczegółowo opisała zastosowane procedury badawcze oraz zaprezentowała i omówiła wyniki przeprowadzonych prac badawczych. Materiały adsorpcyjne typu SBA-15 z odwzorowaniem jonowym otrzymywano metodą współkondensacji tetraetoksylanu (TEOS) i tiocyjanatopropylotrietoksylanu (TCTES) w obecności odpowiedniego jonu metalu szlachetnego (Pt(II), Pt(IV), Pd(II) lub Au(III)). Optymalizacji poddano zarówno stosunek molowy TEOS:TCTES (19:1, 18:2, 16:4) oraz stosunek molowy metalu szlachetnego do TCTES (0.01-1.00). Jako próbki odniesienia zsyntezowano w analogiczny sposób odpowiedniki tych materiałów niezawierające odwzorowania jonów metali szlachetnych. Badania charakterystyczne z zastosowaniem metody dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) oraz niskotemperaturowej sorpcji azotu (BET) wykazały, że struktura porowata uzyskanych próbek jest charakterystyczna dla mezoporowatych materiałów krzemionkowych typu SBA-15, jakkolwiek stwierdzono również wyraźne obniżanie ich parametrów tekstualnych wraz ze zwiększającym się udziałem TCTES wprowadzonego do struktury materiałów oraz wzrostem stężenia wprowadzonych metali szlachetnych. Morfologię zsyntezowanych materiałów analizowano metodą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). Badania te wykazały, że wprowadzenie odwzorowania jonowego do struktury mezoporowatej krzemionki powoduje zaburzenia w morfologii próbek, przy czym zmiany te zależą od stosunku molowego TEOS:TCTES oraz od rodzaju stosowanego jonu metalu szlachetnego. Weryfikację skuteczności wprowadzania do struktury materiałów krzemionkowych grup funkcyjnych przeprowadzono na podstawie badań metodą spektroskopii w podczerwieni (FT-IR) oraz spektrometrii fotoelektronów wzbudzanych rentgenowsko (XPS).

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



W kolejnym etapie prac badawczych była weryfikowana analityczna przydatność modyfikowanych krzemionek typu SBA-15 z odwzorowaniem jonowym do wzbogacania jonów Pt(IV), Pt(II), Pd(II) i Au(III) z roztworów. Przeprowadzone badania obejmowały m.in. określenie wpływu pH na efektywność tych procesów. Na podstawie tych badań zaproponowano dla każdego z badanych metali charakterystyczny zakres wartości pH, w którym efektywność procesu ich wzbogacania była największa. Wyniki tych prac badawczych w połączeniu z rezultatami badań charakterystycznych pozwoliły Doktorantce na przedyskutowanie możliwych mechanizmów adsorpcji jonów metali objętych badaniami.

Bardzo ważnym etapem realizacji pracy doktorskiej były badania kinetyki adsorpcji jonów metali szlachetnych na modyfikowanych krzemionkach typu SBA-15. Badania te jednoznacznie wykazały dla próbek z odwzorowaniem jonowym zwiększenie szybkości osiągania stanu równowagi adsorpcyjnej w porównaniu do materiałów referencyjnych. Jednakże, co stwierdziła Autorka, nadal jest to proces stosunkowo powolny. Ponadto, na podstawie przeprowadzonych badań kinetycznych adsorpcji jonów Pt(IV), Pt(II), Pd(II) i Au(III) na materiałach z odwzorowaniem jonowym zaproponowano opis kinetyki adsorpcji za pomocą równań kinetycznych pseudo-drugiego rzędu. Z kolei dla materiałów bez odwzorowania jonowego kinetyka adsorpcji może być opisana równaniem kinetycznym pseudo-pierwszego rzędu w przypadku jonów Pt(II) i Pt(IV), natomiast dla jonów Pd(II) i Au(III) równaniem kinetycznym pseudo-drugiego rzędu.

Izotermie adsorpcji jonów badanych metali wyznaczone dla próbek adsorbentów spełniają równanie izotermie Langmuira, co świadczy o adsorpcji monowarstwowej. Ponadto, na podstawie analizy przebiegu tych izoterm stwierdzono stopniowe zwiększanie pojemności adsorpcyjnej wraz ze wzrostem zawartości monomeru funkcyjnego i dodatku odciskanego jonu użytego na etapie syntezy materiałów adsorpcyjnych.

Prace badawcze obejmowały również bardzo istotny problem selektywności procesu adsorpcji. Jako jony konkurencyjne w stosunku do danego jonu metalu szlachetnego stosowano pozostałe jony objęte badaniami oraz dodatkowo jony Ru(III). Współczynniki selektywności, w zależności od jonu metalu szlachetnego, jonów konkurencyjnych oraz próbki materiału adsorpcyjnego wahały się w stosunkowo szerokim zakresie. Jednakże, należy podkreślić, że w przypadku części badanych układów uzyskane wyniki były bardzo obiecujące.

Bardzo ważnym parametrem warunkującym użyteczność badanych materiałów adsorpcyjnych do celów wzbogacania jonów metali szlachetnych jest zdolność ich uwalniania z adsorbentów do roztworów. Jak wynika z mojej lektury

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



UNIwersytet
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Wydział Chemii

rozprawy doktorskiej ten etap prac badawczych stanowił dla doktorantki duże wyzwanie. Desorpcja jonów platyny, palladu i złota z modyfikowanych krzemionek za pomocą roztworów kwasu chlorowodorowego i azotowego (V) charakteryzowała się stosunkowo niską efektywnością i w żadnym z badanych układów nie osiągnięto pełnej desorpcji jonów metali związanych z adsorbentem. Optymalizacja procesu desorpcji poprzez stosowanie kwasów mineralnych o różnych stężeniach również nie przyniosła zadowalających efektów. Prace badawcze doprowadziły do wniosku, że wśród przebadanych mediów desorbujących największą efektywność wykazuje roztwór tiomocznika w 5% kwasie chlorowodorowym. Zastosowanie tego odczynnika desorbującego pozwoliło na uzyskanie wydajności desorpcji na poziomie 80-100% dla materiałów z odwzorowanymi jonami Pt(IV), Pt(II) oraz Pd(II). Niestety w przypadku jonów Au(III) wydajność desorpcji była zdecydowanie niższa, co przypisano odmiennemu mechanizmowi adsorpcji tych jonów obejmującemu redukcję złota do postaci metalicznej, a także różnicom w powinowactwie jonów Au(III) do roztworu tiomocznika.

Ostatnim etapem prac eksperymentalnych było przeprowadzenie badań dla rzeczywistych próbek geologicznych, po ich uprzednim roztworzeniu. Badania wykonane dla układów modelowych były podstawą do wytypowania materiałów adsorpcyjnych dla próbek rzeczywistych. Ze względu na brak możliwości ilościowej desorpcji analitów z powierzchni modyfikowanych materiałów krzemionkowych, próbki adsorbentów po procesie adsorpcji były roztwarzane w roztworze kwasu fluorowodorowego. Próbki wzbogacone metalem szlachetnym oznaczano metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w piecu grafitowym (GF AAS). Uzyskane wyniki charakteryzowały się zadowalającą zgodnością z wartościami zamieszczonymi w odpowiednich certyfikatach, co jest niewątpliwym sukcesem przeprowadzonych prac badawczych. Z drugiej strony wiele etapów zaproponowanej procedury badawczej wymaga dalszej optymalizacji.

Prace badawcze objęte realizacją rozprawy doktorskiej mają jasno i precyzyjnie zdefiniowany cel, a wykonanie poszczególnych etapów badań została bardzo dobrze zaplanowana pod kątem realizacji tego celu. Prace badawcze, począwszy od etapu syntezy materiałów adsorpcyjnych poprzez badania charakteryzacyjne do etapu badań analitycznych dla modelowych i rzeczywistych próbek geologicznych zostały wykonane zgodnie z wysokimi standardami badań naukowych. Moja ocena tej części rozprawy doktorskiej jest bardzo wysoka. Pozwolę sobie jednak skierować do Doktorantki pytania problemowe wynikające z mojego zainteresowania tą tematyką badawczą. (1) Na str. 99-100 opisano syntezę materiałów krzemionkowych. Kończącym etapem tej syntezy była ekstrakcja surfaktantów za pomocą

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



zakwaszonego (HCl) roztworu etanolu. Stosowanie takiej procedury jest typowe w przypadku usuwania surfaktantów alkiloamoniowych z kanałów mezoporowatych materiałów krzemionkowych (np. MCM-41). W przypadku syntez prowadzonych przez Doktorantkę stosowano jednak kopolimer blokowy Pluronic 123, czyli zupełnie inny typ szablonu organicznego. Na ile efektywne było jego usunięcie z próbek krzemionkowych? Czy przeprowadzono weryfikację skuteczności tego procesu? (2) Czy przeprowadzono badania zawartości siarki i/lub azotu w próbach? Wyniki takich badań pozwoliłyby na określenie efektywności wprowadzania odpowiednich ugrupowań funkcyjnych odpowiedzialnych za adsorpcję metali szlachetnych oraz dyskusowanie procesów adsorpcyjnych w odniesieniu do pojedynczych centrów adsorpcji.

Rozprawę doktorską zamykają rozdziały *Podsumowanie i wnioski* oraz *Literatura*. W pierwszym z nich Autorka krótko opisuje kolejne etapy pracy badawczej i najważniejsze rezultaty, oraz podsumowuje kluczowe osiągnięcia badawcze. Spis literatury jest bardzo obszerny (333 pozycje), podobnie jak i rozprawa doktorska. Uważam, że odnośniki literaturowe zostały bardzo dobrze dobrane. Oprócz najnowszych doniesień w zakresie prowadzonych badań zawierają również pozycje należące do kanonu tej tematyki naukowej.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska charakteryzuje się wysokim poziomem naukowym. Jest przykładem bardzo dobrze zaplanowanych i zrealizowanych badań z racjonalnym wykorzystaniem potencjału badawczego Wydziału Chemii UMCS. Badania naukowe mają charakter nowatorski z dużym przyszłościowym potencjałem aplikacyjnym. Do najważniejszych innowacyjnych osiągnięć wynikających z realizacji pracy doktorskiej zaliczam: (1) opracowanie metody syntezy wysokowydajnych materiałów adsorpcyjnych na bazie modyfikowanego mezoporowatego materiału krzemionkowego typu SBA-15; (2) wykazanie roli warunków syntezy adsorbentów na efektywność ich działania; (3) zoptymalizowanie warunków adsorpcji i desorpcji poszczególnych jonów metali szlachetnych na badanych materiałach adsorpcyjnych; (4) wstępne rozpoznanie mechanizmów adsorpcji jonów metali na badanych materiałach; (5) zaproponowanie modeli kinetycznych dla badanych układów jon metalu – adsorbent; (6) rozpoznanie możliwości zastosowania opracowanej procedury analitycznej do badań rzeczywistych próbek geologicznych.

Podsumowując, uważam, że rozprawa doktorska przygotowana przez panią mgr Marzenę Dąbrowską całkowicie spełnia ustawowe i zwyczajowe wymagania stawiane doktorantom (art. 16 i 17 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



UNIWERSYTET
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2003 r. Nr 65 poz. 595 ze zm. Dz. U. z 2005 r. Nr 165 poz. 1365) i stawiam wniosek o dopuszczenie pani mgr Marzeny Dąbrowskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ponadto, biorąc pod uwagę wysoki poziom naukowy rozprawy doktorskiej, a także znaczny dorobek publikacyjny i konferencyjny pani mgr Marzeny Dąbrowskiej wnioskuję o jej wyróżnienie przez Radę Wydziału Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie.

Kraków, 17 lipca 2019 r.

Wydział Chemii

prof. dr hab. Lucjan Chmielarz

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl