



# Wydział Chemiczny

POLITECHNIKA WARSZAWSKA

ul. Noakowskiego 3  
00-664 Warszawa  
tel. (+48 22) 628 33 39;

Prof. dr hab. inż. Krzysztof Jankowski  
Katedra Chemii Analitycznej

Warszawa, dn. 31.07.2019

## RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Marzeny Dąbrowskiej

pt.: „Synteza i zastosowanie modyfikowanych materiałów SBA-15 z odwzorowaniem jonowym w analityce wybranych metali szlachetnych”

Praca doktorska mgr Marzeny Dąbrowskiej zatytułowana „Synteza i zastosowanie modyfikowanych materiałów SBA-15 z odwzorowaniem jonowym w analityce wybranych metali szlachetnych” została wykonana w Zakładzie Chemii Analitycznej i Analizy Instrumentalnej na Wydziale Chemicznym Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej. Promotorem pracy jest prof. dr hab. Ryszard Dobrowoński.

Rosnące zastosowanie metali szlachetnych w wielu dziedzinach gospodarki, a w szczególności w katalizatorach pojazdów przyczyniło się w ostatnich dziesięcioleciach do rozpowszechnienia obecności tych pierwiastków w środowisku naturalnym. Z drugiej strony, doprowadziło to do ich znacznego rozproszenia. Małe zawartości metali szlachetnych w ich naturalnych źródłach występowania są i tak wielokrotnie wyższe od tych, które znajdujemy w próbkach środowiskowych na skutek działalności człowieka. Drugim charakterystycznym problemem w analityce metali szlachetnych są interferencje związane z obecnością różnych pierwiastków w matrycy próbki. Aktualnym kierunkiem badań analityków, w który wpisuje

się recenzowana praca, jest wprowadzenie etapu wzbogacania i oddzielenia od matrycy śladowych ilości metali szlachetnych za pomocą ekstrakcji do fazy stałej przed ich dalszym oznaczeniem.

Problematyka, której podjęła się Doktorantka, jest obszerna z punktu widzenia zarówno stosowanych technik instrumentalnych, jak i wiedzy z zakresu syntezy nowoczesnych materiałów sorpcyjnych i fizykochemii powierzchni. Poza tym opracowanie nowych procedur analitycznych, spełniających wysokie wymagania jakościowe nie jest łatwe i wymaga głębokiej znajomości właściwości badanych substancji i natury ich oddziaływań z otoczeniem chemicznym, a także znajomości metrologii chemicznej. Z tego względu uważam, że tematyka podjęta przez Doktorantkę była bardzo ambitna, a realizacja celu pracy wymagała umiejętności zaplanowania badań, wyczucia eksperymentalnego oraz umiejętności krytycznej oceny otrzymanych wyników.

#### Ocena formalna pracy

Rozprawa doktorska mgr Marzeny Dąbrowskiej liczy 271 stron, co znacznie przekracza zwyczajowo przyjęte ramy dla prac doktorskich. W głównej mierze jest to spowodowane obszernym zakresem prezentowanego materiału, z drugiej strony konsekwencją zastosowania przez Autorkę dużych odstępów pomiędzy wierszami.

Układ pracy jest tradycyjny i obejmuje część literaturową i doświadczalną. Na końcu pracy zamieszczone jest podsumowanie i wnioski oraz spis cytowanej literatury. Rozprawa przygotowana jest starannie, poszczególne rozdziały następują kolejno po sobie, co dowodzi, że pod względem konstrukcyjnym praca była dobrze przemyślana. Zamieszczone w spisie literatury pozycje zawierają poza odnośnikami do czasopisma również tytuł artykułu, co jest bardzo pomocne przy śledzeniu tekstu tej obszernej i wielowątkowej pracy. Wyniki zostały udokumentowane 102 rysunkami i 41 tabelami. Praca jest oparta na obszernej bibliografii liczącej 333 pozycje, z których prawie połowa została opublikowana w okresie ostatnich dziesięciu lat, co świadczy o aktualności tematyki.

#### Ocena merytoryczna

Rozprawę rozpoczyna krótki wstęp, który wprowadza w tematykę pracy jednak nie precyzuje celu podjętych badań. O tym czytelnik dowiaduje się stopniowo w kolejnych rozdziałach. Część literaturowa poświęcona jest w pierwszych rozdziałach szczegółowemu omówieniu syntezy, budowy i właściwości fizykochemicznych materiałów krzemionkowych

z odwzorowaniem jonowym w kontekście tematyki pracy i w szerszym ujęciu, oraz pobieżnie przedstawia najważniejsze metody badań takich materiałów. W uzupełnieniu do tych informacji omówione są najważniejsze zastosowania materiałów z odwzorowaniem jonowym, tu jednak brakuje przykładów zastosowania mezoporowatych materiałów krzemionkowych, zaś przeważają przykłady materiałów polimerowych. Autorka podaje także informacje dotyczące chemii w tym chemii analitycznej metali szlachetnych ze szczególnym uwzględnieniem metod wydzielenia i wzbogacania śladowych ilości analitów oraz najbardziej czułych technik spektrometrii optycznej i spektrometrii mas. W tej części pracy zabrakło mi głębszej dyskusji na temat struktury przestrzennej kompleksów metali szlachetnych, co jest ważnym aspektem w syntezie i zastosowaniu materiałów z odwzorowaniem jonowym. Mam także zastrzeżenia do przedstawionej oceny techniki ICP-OES. Granice wykrywalności zaprezentowane w tabelach 9 i 11 nie są ze sobą spójne, co pozwala stwierdzić, że porównanie techniki ICP-OES z innymi technikami na podstawie danych z tabeli 9 nie jest całkowicie obiektywne. Poza tym część wskazanych przez Autorkę ograniczeń tej techniki nie jest charakterystyczna wyłącznie dla niej, ale dotyczy także innych omawianych technik. W opinii Recenzenta prezentacja części literaturowej rozprawy jest skondensowana, nie pozbawiona jednak krytycznej oceny stosowanych technik wydzielenia i detekcji z uwzględnieniem ich ograniczeń w odniesieniu do oznaczania metali szlachetnych.

W części doświadczalnej Doktorantka zamieszcza obszerny (140 stron) i szczegółowy opis badań nad procesami wydzielenia śladowych ilości platyny, palladu i złota z użyciem samodzielnie otrzymanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych z odwzorowaniem jonowym, odnosząc te wyniki do analogicznych badań dla materiałów bez odwzorowania. Badania aplikacyjne poprzedziło staranne scharakteryzowanie stosowanych sorbentów z użyciem kilku technik badawczych, w tym niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji azotu, dyfraktometrii rentgenowskiej, mikroskopii elektronowej, spektroskopii fourierowskiej i spektroskopii fotoelektronów XPS. Wszechstronna charakterystyka badanych sorbentów to znak rozpoznawczy grupy badawczej promotora pracy prof. Ryszarda Dobrowolskiego, a jednocześnie solidny fundament do wytłumaczenia natury zjawisk i mechanizmów sorpcji w kolejnym etapie badań. W tym miejscu chciałbym wyrazić uznanie dla Doktorantki, która zgromadziła, udokumentowała i usystematyzowała ogromny materiał badawczy, dość odwołać się do liczby zamieszczonych rysunków i tabel. Zakres badań jest wyczerpujący i dobrze ukierunkowany na potrzeby opracowania procedur analitycznych wzbogacania i oznaczania wymienionych analitów i nie budzi zastrzeżeń.

Z obowiązku Recenzenta chciałbym zwrócić uwagę na drobne niedociągnięcia. W całej dyskusji wyników badań nad mechanizmem i wydajnością sorpcji związków Pt, Pd i Au istotną rolę odgrywają wyniki zamieszczone w Tabeli 19 (wyznaczone wartości powierzchni właściwej, objętości i średnicy porów). Brakuje w niej jednak wyników dla materiału S3 i większości materiałów z odwzorowaniem jonowym wykonanych na bazie tego materiału. Stąd wnioski wyciągane odnośnie przebiegu sorpcji na tych materiałach, które Autorka tłumaczy małą powierzchnią właściwą lub małą średnicą porów trudno uznać za w pełni udokumentowane.

Przy okazji omawiania właściwości materiałów z odwzorowaniem jonowym do wydzielania złota rodzi się pytanie: Jaka postać złota była ostatecznie odwzorowana skoro wiadomo, że ponad 90% złota ulegało redukcji do postaci metalicznej ?

W dalszej części omówione są wyniki badań nad doбором optymalnych warunków sorpcji oraz kinetyką i mechanizmem procesów sorpcji zachodzących na powierzchni poszczególnych materiałów. Ta część, przedstawiająca ciekawe badania podstawowe, obszerna i bogato zilustrowana, skłania do dyskusji. Autorka porównując wyjściowe i równowagowe wartości pH układów sorpcyjnych dochodzi do wniosku, że w trakcie procesu sorpcji dochodzi do uwolnienia jonów wodorowych. Istotna wydaje się odpowiedź na pytanie co jest źródłem tych jonów? Na stronie 136 Autorka stwierdza, że największa zmiana pH dotyczy materiałów otrzymanych z największym dodatkiem monomeru funkcyjnego, co sugeruje, że na zmianę pH mają wpływ właściwości sorbentu. Z kolei na str 146 efekt ten tłumaczy „większą ilością zaadsorbowanego palladu”. Brakuje tu pogłębionej dyskusji, w tym także odpowiedzi na pytania: jaki sens ma badanie zależności efektywności sorpcji od pH równowagowego (rys 42)? Jakie nowe informacje uzyskuje się w stosunku do tych wynikających z rys. 41? Czy wartość pH równowagowego zależy od stężenia analitu? Kolejne wyniki badań nad wpływem czasu ustalania się równowagi i kinetyką sorpcji dostarczają odpowiedzi, ale i tu Autorka nie formułuje wniosków odnośnie mechanizmu procesu. Przy okazji chciałbym zwrócić uwagę na istotną rozbieżność pomiędzy wynikami na rysunkach 41a i 54a, wartość adsorpcji względnej dla kompleksu Pt(IV) na materiale S1 wynosi odpowiednio 90-100% i 30%.

Bardzo istotne są wyniki badań nad wpływem jonów chlorkowych i azotanowych(V) na przebieg sorpcji, przy czym wpływ jonów chlorkowych ma znaczenie dla wyników praktycznie każdego etapu przeprowadzonych badań. Szczególnie istotne wydaje się ściśle

kontrolowanie stężenia chlorków podczas przygotowania próbek geologicznych i materiałów certyfikowanych, co nie do końca jest uwzględnione w opisie procedury na str. 221.

W rozdziale dotyczącym badania selektywności sorbentów względem poszczególnych analitów Doktorantka wykazała dobrą selektywność dla materiałów przeznaczonych do wydzielania złota oraz udowodniła, że zastosowanie odwzorowania jonowego prowadzi do poprawy selektywności materiału. Zalecałbym jednak ostrożność w operowaniu względnym współczynnikiem selektywności, którego wartość może wprowadzać w błąd, gdy oba porównywane materiały są mało selektywne (np. w tabeli 25  $k' = 4110$  dla Pt(IV)S1/S1).

Recenzent oczekuje, że podczas obrony pracy Doktorantka ustosunkuje się do powyższych pytań i wątpliwości.

Ostatnie rozdziały pracy są poświęcone opracowaniu metodyki wydzielania i oznaczania śladowych ilości platyny, palladu i złota w materiałach geologicznych z użyciem otrzymanych sorbentów i techniki GF AAS. Ta część jest opracowana bardzo starannie i nie budzi zastrzeżeń.

#### Inne uwagi krytyczne i dyskusyjne

Z uwag szczegółowych, jakie miałbym do pracy jest często dyskusyjne a niekiedy niepoprawne użycie terminów „adsorpcja” i „adsorbent” (str. 76 i inne miejsca w tekście). Pierwszy odnosi się do natury oddziaływania pomiędzy analitem a powierzchnią, ale nie jest miarą efektywności tego procesu (np. str 139). Trudno też zgodzić się ze stwierdzeniami, że: „do adsorbentów należą żywice jonowymienne” (str.76, 77) czy „z adsorbentami bazującymi jedynie na mechanizmie wymiany jonowej” (str. 78). W opinii Recenzenta Autorka niepoprawnie stosuje określenie adsorpcja w stosunku do procesów które zwykle się określać mianem wymiana jonowa. Podobna niekonsekwencja jest zawarta w definicji biosorpcji na str 80. Do określania tego typu materiałów przyjęło się wygodne słowo sorbenty, które nie definiuje jednoznacznie rodzaju zachodzących oddziaływań.

Autorka nadużywa także przymiotników niski i wysoki do opisu różnych wielkości, przy czym niekiedy trudno to uznać za poprawne, np. „niskie zawartości” zamiast „małe zawartości”, „wyższa pojemność adsorpcyjna” zamiast „większa pojemność adsorpcyjna”, „wyższa powierzchnia” zamiast „większa powierzchnia”, „najniższy dodatek” zamiast „najmniejszy dodatek”.

W opisie wyników badań własnych można znaleźć także niezręczne sformułowania i błędy edytorskie. Przykładowo:

str. 26 –powinno być „dużą liczbę prac”, a nie „dużą ilość prac”

str. 34- „Kolejnym ważnym parametrem jest określenie kinetyki adsorpcji jonów...”

str. 37 – „zostanie opisane w podrozdziale 2.6”; powinno być 4.6; str 64 - 4.4 zamiast 2.4

str. 39 – „Autorzy otrzymali pojemność adsorpcyjną względem jonów kadmu wynoszącą...”

str 54 – „Roztworzenie palladu w kwasach siarkowym(VI) oraz azotowym(V) skutkuje wytworzeniem kompleksów PdSO<sub>4</sub> oraz Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>”

str 55 – „Chlorek złota(III) w wodzie tworzy rozpuszczalne jony [AuCl<sub>3</sub>(OH)]<sup>-</sup>,”

str 135 – „pH równowagowe w trakcie adsorpcji nie ulega zmianie”

str 139 – „materiały charakteryzują się znaczną odpornością na zmiany pH wyjściowego”

Rys 44b jest błędnie wstawiony lub występuje błąd w tytule osi pH

Rys 67 – jednostki na osi stężeń, powinno być mol L<sup>-1</sup>

uważam za niepoprawne językowo stosowanie w tekście angielskiego akronimu OMSs dla mówienia w liczbie mnogiej o uporządkowanych mezoporowatych materiałach krzemionkowych.

#### Podsumowanie

Ostatecznie jednak należy stwierdzić, że Doktorantka osiągnęła cel prowadzonych badań otrzymując materiały z odwzorowaniem jonowym o dużej pojemności sorpcyjnej i zdefiniowanym mechanizmie sorpcji, które skutecznie zastosowała do wydzielenia i dalszego oznaczania śladowych ilości metali szlachetnych w materiałach geologicznych zgodnie z opracowanym sposobem postępowania. Wartością dodaną jest przeprowadzenie pełnej walidacji opracowanej metody łącznie ze sporządzeniem budżetu niepewności. Zamieszczone w recenzji uwagi krytyczne nie zmieniają w istotny sposób mojej wysokiej oceny pracy.

Praca stanowi wkład w rozwój chemii analitycznej i syntezę materiałów o unikalnych właściwościach sorpcyjnych. Doktorantka otrzymała i scharakteryzowała oryginalne materiały o dobrych właściwościach sorpcyjnych, wykazując ich przydatność w analizie

metali szlachetnych. Część wyników pracy została opublikowana w renomowanym czasopiśmie naukowym, co jednoznacznie potwierdza jej nowatorski charakter. Aktualność tematyki badań i predyspozycje Doktorantki potwierdzają liczne wystąpienia na konferencjach krajowych i międzynarodowych.

Reasumując, stwierdzam, że przedłożona mi do oceny praca mgr Marzeny Dąbrowskiej spełnia aktualne wymagania merytoryczne i formalne Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 roku, wnoszę więc do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej o jej przyjęcie i dopuszczenie mgr Marzeny Dąbrowskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Biorąc pod uwagę szeroki zakres pracy, obszerny materiał badawczy przedstawiony w rozprawie, poziom dyskusji naukowej otrzymanych wyników badań oraz dorobek naukowy Doktorantki wnoszę do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej o wyróżnienie rozprawy mgr Marzeny Dąbrowskiej.

