

Streszczenie rozprawy doktorskiej

mgr Rafał Olchowski

Mezoporowate materiały węglowe jako repliki materiału SBA-15 – synteza, charakterystyka i zastosowanie w analityce wybranych pierwiastków śladowych

W wyniku działalności człowieka do środowiska w sposób ciągły przedostają się duże ilości metali ciężkich i półmetali obecnych w ściekach przemysłowych, pyłach oraz odpadach stałych. Wprowadzone do środowiska metale ciężkie i półmetale mogą ulegać przekształceniom w bardziej toksyczne i biodostępne formy. To z kolei ułatwia ich wprowadzenie do łańcucha troficznego zwierząt i ludzi. Akumulacja toksycznych form metali ciężkich i półmetali w organizmach żywych prowadzi do chronicznego narażenia na ich działanie, a w dalszej perspektywie do wielu poważnych chorób, w tym nowotworowych. Stąd istotne jest skuteczne usuwanie metali ciężkich i półmetali u źródeł ich emisji do środowiska. Ponadto, ważnym zagadnieniem jest monitoring śladowych ilości metali ciężkich i półmetali obecnych w próbkach środowiskowych. Niestety oznaczanie śladowych i ultraśladowych ilości pierwiastków w próbkach środowiskowych o skomplikowanym składzie matrycy nadal stanowi poważny problem, mimo nieustannego rozwoju technik analitycznych. Niejednokrotnie niezbędne jest wprowadzenie wstępnego etapu separacji i/lub wzbogacania analitu do procedury analitycznej. Oba te cele mogą być realizowane z wykorzystaniem uporządkowanych mezoporowatych materiałów węglowych. Materiały te charakteryzują się obecnością uporządkowanych mezoporów w swojej strukturze, dobrze rozwiniętą powierzchnią właściwą oraz możliwością łatwej modyfikacji ich powierzchni. Uporządkowane mezopory ułatwiają transport adsorbentu wewnątrz ziaren materiału węglowego, skracając czas ustalenia się stanu równowagi adsorpcyjnej. Natomiast duża powierzchnia właściwa uporządkowanych mezoporowatych materiałów węglowych pozwala na wprowadzenie wielu centrów aktywnych, które w sposób selektywny mogą wiązać adsorbat z powierzchnią materiału węglowego.

Celem rozprawy doktorskiej była synteza i charakterystyka fizykochemiczna niemodyfikowanych i modyfikowanych mezoporowatych węgli aktywnych typu CMK-3 oraz ocena ich przydatności do usuwania arsenazu III i jonów Cr(VI) odpowiednio z modelowych ścieków laboratoryjnych i modelowych ścieków galwanicznych, a także do separacji i/lub wzbogacania śladowych ilości jonów Pb(II) i U(VI) z syntetycznych próbek wody opadowej przed ich oznaczeniem z wykorzystaniem techniki dozowania zawiesiny HR-CS GF AAS (Pb) lub spektrofotometrii UV-VIS (U).

Badania obejmowały syntezę uporządkowanych mezoporowatych replik węglowych krzemionki SBA-15 metodą „twardego” odwzorowania oraz nowatorską posyntezyową modyfikację uzyskanych materiałów węglowych za pomocą dicyjanodiamidu, tiomocznika, diklofenaku sodu, ozonu, ozonu i argininy, ozonu i chlorku cyrkonylu wraz z azotanem(V) żelaza(III), a także ozonu i kwasu fosforowego(V). Przeprowadzono charakterystykę fizykochemiczną otrzymanych materiałów z wykorzystaniem komplementarnych technik instrumentalnych: niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji azotu, XRD, SEM, SEM-EDX, analizy elementarnej CHN, XRF, spektroskopii fotoelektronów, FT-IR oraz Ramana. Poza tym, wyznaczono wartości potencjału dzeta dla uzyskanych materiałów węglowych. Dzięki temu określono optymalne warunki syntezy uporządkowanych mezoporowatych replik węglowych krzemionki SBA-15. Ponadto, po raz pierwszy opisano wpływ modyfikacji wyjściowego materiału węglowego typu CMK-3 za pomocą dicyjanodiamidu, tiomocznika, diklofenaku sodu, ozonu, ozonu i argininy, ozonu i chlorku cyrkonylu wraz z azotanem(V) żelaza(III)

oraz ozonu i kwasu fosforowego(V) na jego parametry strukturalne, morfologię oraz fizykochemię powierzchni. Wykonano także szereg badań modelowych, w celu określenia możliwości zastosowania otrzymanych materiałów węglowych po raz pierwszy do usuwania arsenazu III i jonów Cr(VI) odpowiednio ze ścieków laboratoryjnych lub galwanicznych, a także do separacji/wzbogacania śladowych ilości Pb(II) i U(VI) z próbek wody opadowej przed ich oznaczaniem z wykorzystaniem techniki dozowania zawiesiny HR-CS GF AAS (Pb) lub spektrofotometrii UV-VIS (U). Określono wpływ pH roztworu wodnego oraz obecności jonów konkurencyjnych na wielkość adsorpcji badanych adsorbatów na powierzchni uzyskanych materiałów węglowych. Poza tym, zbadano kinetykę adsorpcji oraz wyznaczono przebieg izoterm adsorpcji w modelowych układach adsorpcyjnych. Ponadto, zaproponowano mechanizmy adsorpcji arsenazu III, jonów Cr(VI), Pb(II) i U(VI) na zmodyfikowanych materiałach węglowych, a także zbadano możliwość desorpcji badanych adsorbatów z powierzchni uzyskanych adsorbentów węglowych.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że liczba cykli usuwania szablonu krzemionkowego SBA-15 podczas syntezy materiału węglowego typu CMK-3 ma zasadniczy wpływ na zawartość krzemionki oraz parametry strukturalne w finalnym produkcie. Ponadto, zaobserwowano spadek stopnia uporządkowania mezoporów i/lub zaburzenia morfologii dla materiałów węglowych CMK-3 zmodyfikowanych diklofenakiem sodu, ozonem oraz chlorkiem cyrkonylu i azotanem(V) żelaza(III), a także ozonem i kwasem fosforowym(V). Termochemiczna modyfikacja wyjściowego materiału węglowego dicyjanodiamidem, diklofenakiem sodu lub tiomocznikiem doprowadziła do zmiany charakteru powierzchni z kwasowego na zasadowy. Z kolei pozostałe sposoby modyfikacji pozwoliły na uzyskanie materiałów węglowych, których powierzchnia wykazywała charakter kwasowy lub bliski obojętnemu. Największe statyczne pojemności adsorpcyjne względem arsenazu III, jonów Cr(VI), Pb(II) lub U(VI) uzyskano dla materiałów węglowych zmodyfikowanych odpowiednio dicyjanodiamidem, ozonem i chlorkiem cyrkonylu oraz azotanem(V) żelaza(III), ozonem i arginina lub ozonem i kwasem fosforowym(V). W każdym przypadku szybko osiągnęto stan równowagi adsorpcyjnej. W wyniku analizy rezultatów przeprowadzonych badań opracowano nowe metody usuwania arsenazu III i jonów Cr(VI) ze ścieków laboratoryjnych lub galwanicznych, a także zaproponowano oryginalne procedury analityczne oznaczania śladowych ilości Pb(II) i U(VI) w próbkach wód opadowych z wykorzystaniem techniki dozowania zawiesiny HR-CS GF AAS (Pb) lub spektrofotometrii UV-VIS (U). Dokonano także walidacji zaproponowanych procedur analitycznych, określając granice wykrywalności i oznaczalności, a także szacując niepewność pomiarową.