



Prof. dr hab. Krystyna Pyrżyńska
Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii
Pracownia Chemii Analitycznej Stosowanej
Pasteura 1, 02-093 Warszawa, e-mail: kryspyrz@chem.uw.edu.pl



5.11.2022

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Agnieszki Mróz

„Oznaczanie wybranych pierwiastków przejściowych techniką GF AAS z zastosowaniem etapu wzbogacenia na modyfikowanych nanorurkach węglowych”

Jednym z głównych obszarów w badaniach z zakresu chemii analitycznej jest ochrona środowiska, kontrola jego zanieczyszczeń, a także rola pierwiastków śladowych w procesach biogeochemicznych. Pomimo szybkiego i znacznego rozwoju instrumentalnych technik pomiarowych, oznaczanie niskich stężeń czy zawartości metali w próbkach naturalnych napotyka na wiele trudności ze względu na silne efekty matrycowe. Konsekwencją wpływu matrycy na sygnały analityczne jest pogorszenie dokładności, granicy wykrywalności i obniżenie precyzji pomiarów. Do procedury analitycznej konieczne jest więc wprowadzenie etapu selektywnego wydzielania oznaczanych analitów lub ich zatężenie przed pomiarem. Konieczność monitorowania zawartości pierwiastków śladowych w różnych obiektach środowiska stymuluje badania nad opracowywaniem nowych, czułych i selektywnych procedur analitycznych do ich oznaczania. Podejmująca tę tematykę rozprawa doktorska mgr Agnieszki Mróz, której promotorem jest prof. dr hab. Ryszard Dobrowolski, znajduje się więc w nurcie aktualnych zagadnień badawczych. Jej głównym celem było ocena możliwości wykorzystania nowego rodzaju sorbentów węglowych, jakimi są nanorurki węglowe, do zatężania jonów złota, platyny, palladu i rutenu przed ich oznaczaniem z wykorzystaniem techniki absorpcyjnej spektrometrii atomowej z atomizacją w piecu grafitowym.

W obszernej części literaturowej Autorka omówiła charakterystykę nanorurek węglowych, sposoby oczyszczania oraz modyfikacji ich powierzchni w celu otrzymania materiału o korzystnych właściwościach adsorpcyjnych. W kolejnym rozdziale Autorka przedstawiła

literaturowe doniesienia dotyczące zastosowania nanorurek w analityce chemicznej, głównie w technice ekstrakcji do fazy stałej do zatężania i wydzielania analitów organicznych i nieorganicznych, a także czynniki wpływające na efektywność ich adsorpcji. Omawiane w tej części pracy doniesienia naukowe zostały opublikowane w latach 2008-2016; także diagram przedstawiony na rys. 10 zawiera dane tylko do roku 2016. I choć początkowy entuzjazm związany z możliwością wykorzystania nanorurek węglowych w procedurach analitycznych znacznie zmalał, w ostatnich latach ukazało się wiele interesujących prac na ten temat, zwłaszcza dotyczących otrzymywania i zastosowania nanokompozytowych materiałów węglowych. W następnych rozdziałach części literaturowej rozprawy przedstawiona została charakterystyka metali szlachetnych, ich zastosowanie, metody oznaczania, a także stosowane wydzielania i zatężania.

Część eksperymentalną rozprawy rozpoczyna opis sposobu przygotowania modyfikowanych nanorurek węglowych. Wyznaczono ich podstawowe parametry fizykochemiczne, jak skład pierwiastkowy, parametry struktury porowatej oraz rodzaj utworzonych w procesie modyfikacji grup funkcyjnych. Badania morfologiczne powierzchni nanorurek i przemian towarzyszącym ich modyfikacjom wykonano bardzo starannie z zastosowaniem spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera, spektroskopii Ramana, spektroskopii fotoelektronów wybijanych promieniowaniem X oraz skaningowej mikroskopii elektronowej z mikroanalizą rentgenowską. Szkoda, że do tego zestawu parametrów nie dołączono pomiaru wartości pH punktu ładunku zerowego. Jego znajomość byłaby pomocna przy omawianiu wpływu pH roztworów jonów metali na efektywność ich adsorpcji.

W następnym etapie rozprawy mgr Mróz ustaliła najbardziej korzystne warunki prowadzenia procesu adsorpcji wybranych jonów metali szlachetnych, aby uzyskać jak największą jego efektywność. W tym celu sprawdziła wpływ pH układu adsorpcyjnego, czasu trwania procesu oraz obecności jonów Cl^- i NO_3^- na adsorpcję badanych analitów. Do tej części rozprawy mam kilka uwag i pytań.

- Z jakiego powodu do grupy badanych jonów metali wybrano jony rutenu, a pominięto rodu i irydu ?
- Jak Autorka tłumaczy brak adsorpcji jonów Pt(II) i Pd(II) na utlenionych za pomocą HNO_3 nanorurkach węglowych ?

- Dlaczego zdecydowano się przedstawić w rozdziale 7.1 oraz 7.2 uzyskane wyniki adsorpcji badanych jonów w funkcji pH oraz czasu jako wartość adsorpcji względnej, a w rozdziale 7.3 dotyczącym wpływu obecności jonów chlorkowych i azotanowych(V) jako procent adsorpcji (czy względem stężenia początkowego ?) ?
- Zbadano wpływ jonów konkurencyjnych na przykładzie zmiennego stężenia jonów chlorkowych i azotanowych(V) jako składników wody królewskiej stosowanej do mineralizacji próbek. Ale zapewne w badanych próbkach występują także inne jony metali. Czy ich obecność może wpływać na zdolności adsorpcyjne stosowanych nanorurek węglowych ?
- Wyznaczone wartości pojemności sorpcyjnych względem badanych analitów – moim zdaniem – warto by zebrać i przedstawić w formie tabeli w celu ich łatwiejszego porównania.
- Brakuje mi także chociaż kilku zdań na temat porównania zdolności adsorpcyjnych badanych układów do innych, opisanych w literaturze.

Ze względu na niecałkowitą desorpcję badanych jonów metali, mimo stosowania dużych stężeń kwasów mineralnych oraz tiomocznika, mgr A. Mróz zaproponowała do oznaczania jonów metali szlachetnych technikę dozowania nanorurek węglowych po wstępnym wydzieleniu na ich powierzchni analitów do atomizera grafitowego spektrofotometru AAS. Ustaliła więc optymalne programy temperaturowe oraz sprawdziła potencjalne interferencje i możliwość zastosowania wodnych roztworów wzorcowych do wykonania krzywych kalibracyjnych. Zaprojektowane procedury analityczne zostały poddane walidacji poprzez oznaczenie zawartości złota, platyny, palladu i rutenu w certyfikowanych materiałach odniesienia oraz w materiałach uzyskanych z porównań międzylaboratoryjnych o podobnej matrycy. Ponadto oszacowano wartości niepewności rozszerzonej proponowanego postępowania analitycznego, a także przeprowadzono analizę czynników mających wpływ na wynik oraz ich wkład do budżetu niepewności zastosowanej procedury.

W podsumowaniu chcę podkreślić, że rozprawa zawiera bardzo obszerny materiał doświadczalny. Autorkę cechuje pomysłowość w rozwiązaniach eksperymentalnych oraz umiejętność zastosowania różnorodnych technik badawczych. Zaproponowane procedury analityczne z dozowaniem nanorurek z zaadsorbowanymi analitami bezpośrednio do

atomizera grafitowego spektrometru AAS są nowe i konkurencyjne w porównaniu do już istniejących. Rozprawa jest bardzo starannie opracowana pod względem graficznym. Uzyskane wyniki zostały opublikowane w czasopismach o zasięgu międzynarodowym i wysokim współczynniku oddziaływania.

Uważam, że przedstawiona do recenzji praca mgr Agnieszki Mróz pt. "Oznaczanie wybranych pierwiastków przejściowych techniką GF AAS z zastosowaniem etapu wzbogacenia na modyfikowanych nanorurkach węglowych" wykonana pod kierunkiem prof. dr hab. Ryszarda Dobrowolskiego spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z przepisami ustawy z dnia 14 marca 2003 r. „O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki” (Dz. U. nr 65 poz. 595 z 2003 r. z późniejszymi zmianami) i wnoszę o dopuszczenie mgr Agnieszki Mróz do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

