



Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej

Wydział Chemii,

Plac Marii Curie-Skłodowskiej 3

20-031 Lublin



Tel. +48 81 537 5704

Fax: +48 81 533-33-48 e-mail: rdobrow@poczta.umcs.lublin.pl

Prof. dr hab. Ryszard Dobrowolski
Zakład Chemii Analitycznej i Analizy Instrumentalnej

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Elżbiety Zambrzyckiej „Nowe materiały sorpcyjne wykorzystujące efekt odwzorowania jonowego w oznaczaniu śladowych ilości rutenu techniką ETAAS”

Uwagi wstępne

Do niedawna uważano, że platynowce są nieszkodliwe dla środowiska naturalnego ze względu na ich małą reaktywność chemiczną. Ostatnie badania wskazują jednak, że metale te ulegają przemianom do form biodostępnych na skutek oddziaływania czynników środowiskowych. Zawartość platynowców w próbkach środowiskowych jest bardzo mała i zawiera się w zakresie od dziesiątych części do kilkudziesięciu $\mu\text{g}/\text{kg}$. Wśród platynowców duże zastosowanie przemysłowe znajduje ruten, np.: jako katalizator w metatezie olefin, produkcji barwników ceramicznych, przy produkcji specjalnych ogniw słonecznych, w przemyśle urządzeń precyzyjnych, do produkcji past rezystorowych w tym oporników z pamięcią tzw. memristorów, w przemyśle elektronicznym do produkcji nośników pamięci czy też mikroprocesorów. Kompleksy rutenu znajdują także zastosowanie jako leki w terapii antynowotworowej. Tak szerokie zastosowania rutenu powodują, że jego związki przedostają się do środowiska i powinny być w nim monitorowane. Oznaczanie rutenu w próbkach środowiskowych, ze względu na jego niską zawartość a także obecność skomplikowanej matrycy jest trudna. Niezależnie od stosowanej techniki pomiarowej bardzo często konieczne jest jego wzbogacenie/oddzielenie od matrycy przed właściwym oznaczeniem. Wśród wielu technik stosowanych w oznaczaniu rutenu szczególne miejsce zajmuje absorpcyjna spektrometria atomowa z wykorzystaniem atomizacji elektrotermicznej. W technice tej

konieczne jest przed właściwym oznaczaniem rutenu jego wzbogacenie i oddzielenie w celu eliminacji silnych efektów matrycowych pochodzących od głównych składników próbki.

W tą tematykę badawczą wpisuje się recenzowana praca doktorska mgr Elżbiety Zambrzyckiej wykonana w Zakładzie Chemii Analitycznej Wydziału Biologiczno-Chemicznego Uniwersytetu w Białymstoku. Promotorem pracy jest prof. dr hab. Beata Godlewska – Żyłkiewicz. Mgr Elżbieta Zambrzycka prowadziła badania objęte tematem pracy doktorskiej pod opieką doświadczonego Promotora, uznanego międzynarodowego autorytetu w zakresie analityki pierwiastków śladowych, w tym szczególnie analityki platynowców. Doktorantka miała więc dostęp do bardzo dobrze zorganizowanego i wyposażonego warsztatu naukowego.

Uzyskane wyniki badań mgr Elżbieta Zambrzycka dotychczas opublikowała we współautorstwie w formie czterech artykułów naukowych w prestiżowych czasopismach analitycznych o obiegu międzynarodowym, dziesięciu artykułów w czasopismach o obiegu krajowym oraz przedstawiła wyniki swoich badań w postaci 2 ustnych prezentacji konferencyjnych i 7 prezentacji plakatowych. Zgodnie z bazą Web of Science™ Core Collection w swoim dorobku naukowym wykazuje także współautorstwo w ośmiu innych artykułach o obiegu międzynarodowym, dotyczących analityki pierwiastków śladowych.

Dobór tematu, zakres i cel pracy

Obecnie w kilku prestiżowych ośrodkach zagranicznych prowadzi się intensywne badania dotyczące syntezy i zastosowania polimerów z odciskiem jonowym w analityce śladowych ilości platynowców. Synteza polimerów z odwzorowanymi jonami platynowców jest zadaniem bardzo trudnym z uwagi na zmienność formy chemicznej kompleksów platynowców w trakcie syntezy a także tendencję do redukcji jonów platynowców do metalu w obecności pewnych grup funkcyjnych np. grup aminowych. Trwałość odwzorowanego kompleksu platynowca ma więc istotne znaczenie dla uzyskania polimeru z odwzorowaniem jonowym o odpowiedniej selektywności i pojemności adsorpcyjnej. Na podstawie przeglądu literaturowego stwierdzam, że przed podjęciem przez Doktorantkę badań nakreślonych тезami pracy doktorskiej brak jest doniesień o syntezie polimerów z odwzorowanymi jonami rutenu.

Badania, jakie podjęła Doktorantka dotyczyły syntezy, charakterystyki fizykochemicznej polimerów z odwzorowanymi jonami rutenu i ich dalszego zastosowania jako selektywnych adsorbentów w procedurze analitycznej oznaczania rutenu techniką atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją elektrotermiczną w próbkach środowiskowych.

Podjęcie tej tematyki przez Doktorantkę uważam za uzasadnione i ważne także z praktycznego punktu widzenia. Tego typu badania nie były dotychczas prowadzone na świecie, praca doktorska zawiera wiele elementów nowości naukowej.

Uważam, że zakres zaplanowanych i przeprowadzonych w pracy badań pozwolił na realizację postanowionego celu, a tezy pracy zostały właściwie sformułowane.

Konstrukcja pracy

Praca liczy 249 stron i zasadniczo podzielona jest na dwie główne części: część literaturową i część eksperymentalną. Część literaturową pracy poprzedza dwustronicowy WSTĘP oraz wykaz stosowanych skrótów. WSTĘP wprowadza czytelnika w zakres prowadzonych badań i przedstawia wizję dotyczącą dalszych zastosowań uzyskanych adsorbentów. Cel podejmowanych badań został szczegółowo przedstawiony po przeprowadzonym studium literaturowym.

Po części BADANIA WŁASNE Autorka zamieściła w kolejności rozdziały: PODSUMOWANIE I WNIOSKI, STRESZCZENIE w języku polskim, CYTOWANĄ LITERATURĘ oraz SPIS TABEL. Cytowana literatura to nie tylko podanie przez Autorkę dysertacji odnośnika autorów i czasopisma, ale także pełny opis tytułu pracy, co bardzo ułatwia czytelnikowi ocenę zakresu tematycznego danej publikacji. Praca zawiera 57 tabel i 89 rysunków. Pani mgr Elżbieta Zambrzycka w dysertacji zacytowała 343 pozycje literaturowe związane z tematem pracy. Cytowana w pracy literatura składa się z nowych prac, ponad 70% z nich to prace, które ukazały się po roku 2005, a jedynie 7% to prace z lat dziewięćdziesiątych. Wskazuje to, że temat pracy dotyczy bardzo aktualnych zagadnień.

CZĘŚĆ LITERATUROWA została podzielona na cztery rozdziały. W pierwszym rozdziale Autorka opisała występowanie, właściwości i zastosowania rutenu. Niewątpliwie ważnym elementem tego rozdziału jest zebranie wiedzy nt. związków kompleksowych rutenu w roztworach kwasów mineralnych a także charakterystyki związków kompleksowych rutenu z ligandami organicznymi. Wiedza ta jest bardzo użyteczna do oceny stabilności organicznych związków kompleksowych rutenu, ważna z punktu widzenia syntezy polimerów z odwzorowanymi jonami rutenu. Podrozdział dotyczący zastosowania rutenu w przemyśle wprowadza czytelnika w ocenę antropogenicznych źródeł zanieczyszczenia związkami rutenu środowiska naturalnego, w tym z poziomem tego zanieczyszczenia dla poszczególnych składników ekosystemu.

W kolejnym rozdziale Autorka zebrała aktualną wiedzę nt. metod oznaczania rutenu. Poświęciła wiele uwagi właściwemu przygotowaniu próbek przed analizą spektrometryczną oraz zebrała w formie tabel dane literaturowe dotyczące analitycznych charakterystyk oznaczania

rutenu. Szkoda, że Autorka w tym rozdziale nie podjęła otwartej dyskusji dotyczącej metod oznaczania rutenu w kontekście artykułu przeglądowego prof. Marii Balcerzak z Politechniki Warszawskiej (Analytical methods for the determination of ruthenium: the state of the art, Crit. Rev. Anal. Chem. 32 (2002) 181-226) i aktualizacji wiedzy w tym zakresie. W rozdziale trzecim części literaturowej Doktorantka przedstawiła metody wydzielania i wzbogacania rutenu poprzedzające etap właściwego jego oznaczania koncentrując się głównie na ekstrakcji do fazy stałej. Rozdział ten jest potraktowany raczej sygnałowo. Wniosek końcowy stwarza wrażenie, że głębsza dyskusja będzie podjęta w zestawieniu do własnych wyników badań dotyczących charakterystyki zsyntezowanych polimerów z odwzorowanymi jonami rutenu. W ostatnim rozdziale części literaturowej Autorka przedstawiała w sposób dość obszerny metody syntezy polimerów z odwzorowaniem jonowym natomiast ich charakterystykę ograniczyła do podstawowych metod badania składu i morfologii bez uwzględnienia stopnia uprządkowania strukturalnego istotnego z punktu widzenia kinetyki procesu adsorpcji jonów. Rozdział ten kończy się rozważaniami nt. badania wpływu procesu odwzorowania na charakterystykę analityczną polimeru w kontekście ich selektywności i pojemności adsorpcyjnej.

Część doświadczalna pracy doktorskiej mgr Elżbiety Zambrzyckiej, zawarta na str. 97-220, podzielona jest na 5 rozdziałów. Jest ona bardziej obszerna od części literaturowej. Układ części doświadczalnej pracy jest typowy dla dysertacji w dziedzinie chemii. Autorka wyodrębniła jako samodzielne rozdziały: opis ogólnych procedur analitycznych oznaczania rutenu techniką ETAAS w kontekście możliwych efektów interferencyjnych, projektowanie, syntezę i badania polimerów z odwzorowanymi jonami Ru(III) z wybranymi ligandami z zastosowaniem różnych metod polimeryzacji, badania właściwości fizykochemicznych uzyskanych polimerów oraz badania wydzielania jonów Ru(III) na uzyskanych polimerach z odwzorowanymi jonami Ru(III). Materiał doświadczalny jest bardzo obszerny, przedstawiony w sposób logiczny jeden po drugim. Na pochwałę zasługuje wnikliwość i staranność przeprowadzonych badań a także systematyka w zakresie projektowania polimerów z odwzorowanymi jonami Ru(III) oraz obszerność badań w zakresie potencjalnych interferentów. Autorka w pełni przeprowadziła zaplanowane badania, wyciągając poprawne wnioski na poszczególnych ich etapach.

Mgr Elżbieta Zambrzycka wiele uwagi poświęciła właściwemu doborowi reagentów i ich wzajemnego stosunku molowego stosowanego podczas syntezy polimerów z odwzorowanymi jonami Ru(III). Jako efektywną metodę polimeryzacji zaproponowała polimeryzację blokową i suspensyjną. Do kompleksowania jonów Ru(III) wybrała ligandy jedno- i dwufunkcyjne zawierające w swojej strukturze atomy N, O, S zdolne do selektywnego wiązania jonów Ru(III). Jako ligandy jednofunkcyjne wykorzystwała kwas 2-tiobarbiturowy oraz tiosemikarbazyd i jego pochodne, tiosemikarbazon acetaldehydu i tiosemikarbazon benzaldehydu. Jako ligand

dwufunkcyjny zaproponowała acetylooctan allilu. Jako środki porogenne wybrała metanol i etanol a w przypadku kompleksu Ru(III) z tiosemikarbazonem benzaldehydu chloroform. Tak otrzymane kompleksy Ru(III) zostały wbudowane w sieć polimerową przy zastosowaniu kwasu metakrylowego, akrylamidu oraz styrenu jako monomerów funkcyjnych. Do sieciowania kwasu metakrylowego i akrylamidu Autorka zastosowała dimetakrylan glikolu etylenowego. Natomiast w przypadku polimerów ze styrenem zaproponowała sieciowanie za pomocą diwinylobenzenu. W wyniku zastosowania różnych kompleksów Ru(III) i zróżnicowanych syntez otrzymała metodą polimeryzacji blokowej siedem polimerów różniących się charakterem ligandu, jego strukturą chemiczną i przestrzenną a także zastosowanym monomerem funkcyjnym. Wpływ metody polimeryzacji został zbadany dla polimerów, w których jony Ru(III) odwzorowano w postaci kompleksu z tiosemikarbazonem benzaldehydu odpowiednio dla syntezy blokowej i suspensyjnej. Szczegółowego uzasadnienia takiego wyboru Autorka dysertacji nie przedstawiała. Również nie przedstawiła przekonującego uzasadnienia niezbyt wysokiej efektywności ekstrakcji jonów Ru(III) z matrycy polimerów, która zawierała się w przedziale 29,3 – 61,3%. Przypuszczam, że badania uzyskanych polimerów za pomocą metody XPS mogłoby dostarczyć dodatkowych informacji nt. formy chemicznej rutenu pozostającego w jego strukturze.

Charakterystykę morfologii i porowatości otrzymanych polimerów z odwzorowanymi jonami Ru(III) Doktorantka wykonała za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej oraz niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji azotu. Wykazała, że polimery uzyskane metodą suspensyjną i blokową są zróżnicowane morfologicznie, przy czym polimery uzyskane metodą blokową, charakteryzowały się większą efektywnością sorpcji jonów Ru(III). Właściwości sorpcyjne polimerów z odwzorowanymi jonami Ru(III), otrzymanych metodą polimeryzacji blokowej i suspensyjnej, mgr Elżbieta Zambrzyca określiła prowadząc badania techniką adsorpcji dynamicznej w kolumnach jonowymiennych. Największą zdolność do wydzielania jonów Ru(III) z uzyskanych mineralizatów o charakterze lekko kwasowym wykazywał polimer blokowy, w którym jony Ru(III) odwzorowano w postaci kompleksu z acetylooctanem allilu. Do elucji jonów Ru(III) zaadsorbowanych na polimerach Doktorantka stosowała głównie zakwaszony roztwór tiomocznika. Zaletą uzyskanych polimerów była ich duża trwałość i stabilność pracy w warunkach przepływowych, która stwarza szansę na ich zastosowanie do analiz rutynowych. Warto podkreślić, że możliwe było przeprowadzenie od 40 do 300 cykli sorpcji i elucji jonów Ru(III) bez ewidentnej zmiany właściwości danego polimeru. Na podstawie przeprowadzonych badań modelowych mgr Elżbieta Zambrzycka opracowała etap procedury analitycznej wydzielania jonów Ru(III) z próbek środowiskowych przed ich oznaczaniem techniką GFAAS. Końcowym efektem badań było opracowanie procedur analitycznych

oznaczania rutenu w próbkach środowiskowych z zastosowaniem etapu jego wzbogacania/oddzielania z użyciem polimeru z odwzorowaniem jonowym. Efektywność działania odwzorowania jonowego Doktorantka wykazała w sposób elegancki poprzez syntezę podobnego polimeru, lecz bez odwzorowania i porównanie ich właściwości sorpcyjnych. Chciałbym dodać, że pomimo prowadzenia tak obszernych badań, poszczególne etapy były bardzo przemyślane i wniosły wiele użytecznych informacji natury poznawczej i praktycznej pozwalających na wdrożenie zaproponowanych procedur analitycznych do praktyki laboratoryjnej. Rozprawę kończy rozdział PODSUMOWANIE I WNIOSKI. W rozdziale tym Autorka przeprowadza zwięzłą ocenę uzyskanych wyników badań w kontekście założonych celów rozprawy i możliwości analitycznych zaproponowanych procedur.

Uwagi krytyczne i dyskusyjne

Generalnie praca doktorska napisana jest dobrym i komunikatywnym językiem, chociaż Autorka nie ustrzegła się kilku sformułowań niepoprawnych i lapsusów językowych wynikających z żargonu laboratoryjnego (np. „roztworu próbek”). Przykładowo, na str. 36 autorka użyła sformułowania „homogenicznego roztworu”, roztwór zawsze jest jednorodny bo to jedna z jego cech. Zamiast słowa „kontaminacja” (str. 37) poprawnie powinno być „zanieczyszczenie” Autorka używa sformułowania „odwzorowania molekularnego”, poprawnie jest „odwzorowania cząsteczkowego” (str. 64). Niepoprawne jest sformułowanie „metodą porozymetrii azotowej” (str. 81), powinno być „niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji azotu”. Jest oczywiste, że większość powyższych uwag nie ma istotnego wpływu na ocenę wartości merytorycznej wyników pracy zrealizowanych przez Doktorantkę.

Wniosek

Stwierdzam, że praca doktorska posiada wiele elementów nowości naukowej a cel jaki sobie postawiała Doktorantka został w pełni zrealizowany. Do najważniejszych osiągnięć mgr Elżbiety Zambrzyckiej w ramach recenzowanej dysertacji zaliczam syntezę dziewięciu polimerów z odwzorowanymi jonami Ru(III) metodą polimeryzacji blokowej i suspensyjnej różniących się charakterem ligandu, jego strukturą chemiczną i przestrzenną a także zastosowanym monomerem funkcyjnym oraz opracowanie procedur analitycznych oznaczania rutenu w próbkach środowiskowych z zastosowaniem etapu jego wzbogacania/oddzielania z użyciem uzyskanych polimerów.

Część uzyskanych wyników badań mgr Elżbieta Zambrzycka opublikowała w renomowanych czasopismach z listy filadelfijskiej o najwyższych współczynnikach oddziaływania dla grupy czasopism o charakterze analitycznym, co potwierdza wysoką wartość

naukową uzyskanych wyników. Można oczekiwać, że dalsze opracowania uzyskanych wyników badań zaowocują następnymi pracami o dużej renomie międzynarodowej.

Przedstawiona w pracy metodyka badań nie budzi zastrzeżeń, a sposób prezentacji wyników jest jasny i czytelny, zaś ich interpretacja wskazuje na to, że mgr Elżbieta Zambrzycka w oparciu o posiadaną wiedzę potrafi analizować kompetentnie i logicznie uzyskane wyniki. Występujące w pracy drobne uchybienia edytorskie nie umniejszają jej wartości.

Podsumowując, uważam, że przedstawiona mi do recenzji praca doktorska mgr Elżbiety Zambrzyckiej całkowicie spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim określone w Ustawie 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 14 marca 2003r). W związku z powyższym zwracam się do Rady Naukowej Wydziału Biologiczno-Chemicznego Uniwersytetu w Białymstoku z wnioskiem o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie mgr Elżbiety Zambrzyckiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie w przekonaniu o wysokiej wartości poznawczej i naukowej recenzowanej pracy doktorskiej zwracam się do Rady Naukowej Wydziału Biologiczno-Chemicznego Uniwersytetu w Białymstoku o wyróżnienie pracy doktorskiej mgr Elżbiety Zambrzyckiej w stosownym trybie.

Lublin, 2015-09-15

