



UNIWERSYTET  
O P O L S K I

WYDZIAŁ CHEMII

ul. Oleska 48, 45-052, Opole  
tel. 077 452 71 00  
fax 077 452 71 01  
chemia@uni.opole.pl  
www.chemia.uni.opole.pl

Prof. dr hab. inż. Piotr P. Wieczorek  
e-mail: [Piotr.Wieczorek@uni.opole.pl](mailto:Piotr.Wieczorek@uni.opole.pl)

Opole, 2015-09-10

## RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

**Pani mgr Elżbiety Zambrzyckiej**

z tytułuowanej

***„Nowe materiały sorpcyjne wykorzystujące efekt odwzorowania jonowego  
w oznaczaniu śladowych ilości rutenu techniką ETAAS”***

Przedmiotem ocenianej rozprawy doktorskiej są zagadnienia związane z opracowaniem efektywnych procedur analitycznych przydatnych do oznaczania śladowych ilości jonów metali w próbkach rzeczywistych, na przykładzie rutenu. Ruten, pierwiastek należący do grupy metali przejściowych (platynowców) rzadko występuje w przyrodzie. Jednak ze względu na wyjątkowe właściwości fizyczne i chemiczne znalazł szerokie zastosowanie w przemyśle elektrycznym, elektrochemicznym i chemicznym oraz w medycynie i analizie chemicznej. Tak szerokie zastosowanie rutenu powoduje wzrost emisji tego metalu i jego związków do środowiska. Konieczne jest zatem opracowanie efektywnych procedur analitycznych pozwalających na oznaczanie śladowych ilości rutenu w próbkach środowiskowych. Standardowo stosowaną techniką oznaczania rutenu jest, między innymi, atomowa spektrometria absorpcyjna z atomizacją elektrochemiczną (ETAAS). Jednak bezpośrednia analiza rutenu tą techniką, szczególnie w skomplikowanych matrycach jakimi są próbki środowiskowe oraz niski poziom stężeń jest bardzo trudna, lub wręcz niemożliwa. Dlatego koniecznym jest zastosowanie dodatkowego etapu wydzielania i/lub wzbogacania w procedurze analitycznej rutenu. W tym celu najczęściej stosuje się ekstrakcję do fazy stałej (SPE), która umożliwia selektywną sorpcję śladowych ilości analizowanych substancji, oddzielenie od składników matrycy oraz ich wzbogacenie. Standardowo w technice SPE stosuje się różnego typu komercyjnie dostępne materiały sorpcyjne, takie jak żywice jonowymienne, węgiel aktywny, żel krzemionkowy, tlenek glinu czy sorbenty polimerowe. Pomimo wielu dostępnych komercyjnie sorbentów nie zawsze możliwe jest selektywne wydzielanie i wzbogacanie określonych związków czy jonów. Dlatego też ciągle poszukuje się nowych, efektywnych a przede wszystkim selektywnych materiałów sorpcyjnych przydatnych do wydzielania i wzbogacania zarówno związków organicznych, jak i metali.

Taką alternatywą mogą być polimery z odwzorowanymi cząsteczkami (molecularly imprinted polymers, MIP) lub jonami metali (ion imprinted polymers, IIP), coraz powszechniej stosowane w analizie śladowych ilości zarówno związków organicznych jak i metali. Sorbenty te posiadają bowiem w swojej strukturze miejsca dostosowane do rozmiaru, kształtu i grup funkcyjnych występujących w cząsteczce analitu, co umożliwia jego selektywną sorpcję. Wymaga to jednak otrzymania specyficznych, indywidualnych sorbentów dla określonego jonu metalu, czy związku lub grupy związków.

W Zakładzie Chemii Analitycznej Instytutu Chemii Uniwersytetu w Białymstoku, pod kierunkiem przez Prof. B. Godlewskiej-Żyłkiewicz, chemika analityka o uznanej pozycji międzynarodowej, od lat prowadzone są badania związane z opracowaniem nowych, efektywnych materiałów sorpcyjnych przydatnych w procedurach oznaczania metali. Co ważne zakres prac obejmuje szerokie spektrum problemów począwszy od syntezy specyficznych sorbentów, podstawowych badań ich właściwości fizyko-chemicznych. poprzez badania mechanizmów separacji, do opracowania i walidacji metod analitycznych i zastosowania opracowanych metod w analityce środowiskowej.

Recenzowana rozprawa doktorska Pani mgr Elżbiety Zambrzyckiej mieści się w tym zakresie i dotyczy syntezy, badania parametrów fizykochemicznych nowych sorbentów polimerowych z odwzorowanymi jonami rutenu, zbadania ich właściwości analitycznych i zastosowania otrzymanych materiałów sorpcyjnych do oznaczania rutenu w próbkach środowiskowych techniką ETAAS. Pozwala to na selektywne wydzielenie i wzbogacenie jonów Ru(III) występujących w próbkach środowiskowych na poziomie śladów ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ). Autorka skoncentrowała się na określeniu wpływu liganda, monomerów, rozpuszczalnika i zastosowanej metody polimeryzacji na właściwości sorpcyjne polimerów z odciskiem jonów rutenu oraz możliwości ich zastosowania w procedurze analitycznej. W tym celu wykorzystując spektroskopię FT-IR, SEM i porozymetrię azotową określiła strukturę chemiczną i właściwości powierzchni polimerów, ich właściwości sorpcyjne i przydatność do wydzielania jonów rutenu z próbek rzeczywistych do jego oznaczania z wykorzystaniem metody ETAAS.

Rozprawa mgr Elżbiety Zambrzyckiej napisana została w klasycznym układzie rozdziałów i zawiera wszystkie elementy cechujące bardzo dobrze przygotowaną i napisaną rozprawę doktorską. Przedstawiona do oceny praca składa się ze wstępu, obszernego i szczegółowego przeglądu literatury (aż 344 cytowane pozycje literaturowe), omówienia badań własnych z określeniem celu pracy, podsumowania i wniosków. Załączone są również wykaz skrótów i akronimów, streszczenie, spis cytowanej literatury, spis tabel i wykaz dorobku naukowego Autorki. Pierwsza część obszernego omówienia literatury przedmiotu zawiera informacje na temat występowania, właściwości i zastosowanie rutenu, po czym Autorka omawia metody oznaczania rutenu, a także metody jego wydzielenia i wzbogacania. Następnie szczegółowo omawia sposoby otrzymywania kopolimerów IIP, metody stosowane do badania właściwości takich polimerów oraz możliwości zastosowania otrzymanych sorbentów do wydzielenia jonów metali z próbek rzeczywistych. Treści zawarte w tej części rozprawy podane są we właściwych proporcjach i są zgodne z zakresem podjętych badań.

Zarówno pod względem merytorycznym, jak i edytorskim ta część pracy świadczy o trafnym doborze treści i nie budzi większych zastrzeżeń. Część literaturowa poparta jest wieloma aktualnymi i dobrze dobranymi cytacjami z literatury. Mam tutaj tylko jedną uwagę:

- nie mogę się zgodzić ze stwierdzeniem: „Zazwyczaj lepsze właściwości sorpcyjne posiadają polimery o większej powierzchni właściwej, co może być związane z łatwiejszym dostępem do miejsc wiążących” (str. 83). Łatwiejszy dostęp najczęściej wynika z wielkości/średnicy porów. Kopolimery o dużej powierzchni sorpcyjnej, ale posiadające pory o małych wymiarach (nanopory) mogą charakteryzować się gorszymi właściwościami sorpcyjnymi ze względu na niedostępność części porów (powierzchni).

Część pracy zatytułowaną „Badania własne” otwiera rozdział, w którym Autorka sformułowała cel pracy oraz przedstawiła zadania niezbędne do zrealizowania założonych celów pracy. Następnie (rozdział 5) mgr E. Zambrzycka omawia stosowaną aparaturę, sprzęt i wykorzystywane w badaniach odczynniki i materiały oraz procedury syntezy kopolimerów, przygotowania próbek do analizy i wydzielania jonów rutenu, a także omawia i definiuje terminy stosowane w pracy. Omawiając wyniki, Doktorantka w pierwszej kolejności przedstawiła wyniki badań dotyczące optymalizacji oznaczania rutenu techniką ETAAS, wpływu innych metali i substancji towarzyszących na oznaczanie rutenu i charakterystykę analityczną (liniowość, LOD, LOQ, powtarzalność) tej techniki oznaczania rutenu. Zaobserwowała, że poważne zakłócenia podczas analizy rutenu techniką ETAAS powoduje obecność w próbkach jonów molibdenu (MoII), glinu (AlIII), czy kobaltu (CoII). Natomiast obecność takich jonów jak Cu(II), Mg(II), Pb(II), Ag(I) i Mn(II) w roztworach wzorcowych jonów Ru(III) nie wywiera znaczącego wpływu na jego oznaczanie. Skonstatowała zatem, że aby oznaczenia rutenu w próbkach środowiskowych bogatych w jony innych metali były wiarygodne konieczne jest wprowadzenie do procedury analitycznej etapu wydzielania analitu z matrycy. Konsekwencją tego są, opisane w kolejnym rozdziale, projektowanie, synteza i badania kopolimerów z odwzorowanymi jonami rutenu jako efektywnego materiału sorpcyjnego. W pierwszej kolejności przygotowała kompleksy rutenu z wybranymi ligandami (acetylooctanem allilu (AAA), kwasem 2-tiobarbiturowym (TBA), tiosemikarbazidem (TSd) i tiosemikarbazonom acetaldehydu (AcTSn) i benzaldehydu BnTSn)). Otrzymane kompleksy scharakteryzowała za pomocą FT-IR i potwierdziła obecność wiązań koordynacyjnych pomiędzy jonami Ru(II), a grupami funkcyjnymi ligandów AAA, TBA i BnTSn. Następnie, metodą wolnorodnikowej polimeryzacji blokowej zsyntezowała kopolimery z odwzorowanymi jonami rutenu dobierając odpowiedni inicjator, monomery funkcyjne (kwas metakrylowy, akrylamid i styren), monomery sieciujące (dimetakrylan glikolu etylenowego, a dla styrenu diwinylobenzen) i rozpuszczalnik (metanol, etanol, chloroform). Dla porównania metodą polimeryzacji suspensyjnej otrzymała kopolimery styrenu i diwinylobenzenu z tiosemikarbazonom benzaldehydu, wprowadzając dodatkowo do mieszaniny reakcyjnej 4-winylopirydynę, stosując 2,2'-azoizobutyronitryl (AIBN) jako inicjator i chloroform jako niemieszający się z wodą rozpuszczalnik. Strukturę chemiczną otrzymanych kopolimerów badała wykorzystując technikę FT-IR oraz efektywność odwzorowania poprzez określenie

zawartości rutenu metodą ETAAS, po ich rozłożeniu. Stwierdziła, że efektywność ta wynosiła ok. 65% dla większości kopolimerów otrzymanych zarówno w polimeryzacji blokowej, jak i suspensyjnej. W celu uzyskania kopolimerów o określonej wielkości ziaren (102-150  $\mu\text{m}$ ) zoptymalizowała również prędkość mieszania, stwierdzając że sorbent o takiej wielkości ziaren powstaje przy prędkości mieszania od 240 do 420 obrotów na minutę. Według mojej wiedzy, wpływ na to ma również rodzaj stosowanego mieszadła, a w przedstawionej pracy brak jest takiej informacji. Wreszcie przeprowadziła badania efektywności ekstrakcji jonów rutenu z matrycy polimerowej. Na tej podstawie stwierdziła, że najwięcej miejsc wiążących powstało w matrycy polimerów blokowych Ru-AAA-MAA-met/b i Ru-TSd-MAA-et/b, a najmniej w sorbentach otrzymanych metodą kopolimeryzacji suspensyjnej. Określiła selektywność otrzymanych IIP wobec polimerów kontrolnych (bez odwzorowania) oraz względem innych jonów obecnych w roztworze. Wreszcie wykorzystując skaningową mikroskopię elektronową (SEM) oraz metodę BET przeprowadziła badania właściwości fizyko-chemicznych otrzymanych kopolimerów, morfologię powierzchni cząstek polimerów (SEM), powierzchnię właściwą, rozmiar i objętość porów (BET). Niestety, brakuje tutaj przedstawienia rozkładu wielkości porów i całkowitej ich objętości. Takie informacje pozwoliłyby bowiem lepiej interpretować otrzymane wyniki, szczególnie kinetyki sorpcji i dostępności miejsc wiążących. W ostatnim rozdziale tej części (rozdział 9) Autorka przedstawiła wyniki badań dotyczące wydzielania jonów Ru(III) z wykorzystaniem otrzymanych kopolimerów. Przeprowadziła walidację opracowanych metod i określiła możliwości ich zastosowania do oznaczania rutenu w próbkach rzeczywistych (woda wodociągowa, woda rzeczna, ścieki komunalne, ścieki odpadowe z dróg, trawa, włosy, pył drogowy oraz materiał certyfikowany - ruda platyny). Wyniki przeprowadzonych badań wskazują, że otrzymane sorbenty z odwzorowaniem jonów rutenu są doskonałymi sorbentami, umożliwiającymi selektywną sorpcję jonów tego metalu z próbek środowiskowych o skomplikowanej matrycy. W tej części komentarza i wyjaśnienia wymaga fakt iż pomimo nieco niższej wartości powierzchni właściwej (428  $\text{m}^2/\text{g}$ ) kopolimer Ru-BnTSn-4-VP-St-et/b otrzymany metodą polimeryzacji w bloku, wykazuje aż sześciokrotnie wyższą wartość pojemności sorpcyjnej (237,4  $\mu\text{g}/\text{g}$ ) od odpowiadającego mu kopolimeru Ru-BnTSn-4-VP-St-ch/s-1 otrzymany metodą suspensyjną, (36,8  $\mu\text{g}/\text{g}$ ) o wyższej powierzchni właściwej wynoszącej 482,6  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Na podkreślenie zasługuje fakt, że przedstawiony w recenzowanej pracy materiał jest bardzo obszerny i różnorodny. Po omówieniu i dyskusji otrzymanych wyników następuje rozdział „Podsumowanie i wnioski” w którym Autorka przedstawiła wnioski ogólne bardzo dobrze uzasadnione przedstawionymi wynikami badań.

Za najważniejsze dokonania Doktorantki należy uznać:

- zaprojektowanie i synteza kopolimerów z odwzorowaniem jonów rutenu z wykorzystaniem różnych ligandów zdolnych do kompleksowania rutenu oraz właściwy wybór odpowiednich

monomerów funkcyjnych i sieciujących oraz porogów pozwalających na selektywne wiązanie jonów Ru(III);

- wyznaczenie, na podstawie skaningowej mikroskopii elektronowej, systematycznych pomiarów właściwości fizykochemicznych oraz analiz spektroskopowych morfologii powierzchni oraz wielkości i powierzchni właściwej otrzymanych sorbentów;
- wykazanie, że zsyntezowane sorbenty wykazują dobrą selektywność względem odwzorowanego jonu rutenu względem innych jonów obecnych w roztworze;
- dokonanie charakterystyki analitycznej opracowanych procedur oznaczania rutenu oraz wykazanie użyteczności tych metod do wydzielenia i oznaczania tych jonów występujących w próbkach rzeczywistych w niskich stężeniach.

Pracę kończy spis cytowanej literatury.

Na uwagę zasługuje fakt, iż rozprawa jest bardzo dobrze napisana. Nieliczne, drobne błędy redakcyjne i niefortunne sformułowania, dostrzeżone przez recenzenta, są przedstawione poniżej.

str. 20 „... najtrwalsze są stopnie +3, +4 i +6...”?

str. 21 „...Jego pary są toksyczne dla człowieka (zwłaszcza dla oczu)...”?

str. 32 „...działanie na przerzuty...”?

str. 38 w. 5 powinno być „ 1,4-difenyliotiosemikarbazydem”

str. 41 niepotrzebne spacje dla kilku cytowani np. [ 88 ]

str. 43 w. 11 i str. 47 w. 4 powinno być „ tę technikę” i w. 11 od dołu „...oznaczanie niskich stężeń rutenu....”?

str. 58 w. 5 powinno być „ przykłady”

str. 60 w. 7 powinno być „ $m^2 g^{-1}$ ”

str. 61 w. 4 i 5 od dołu „...dużej.....oraz dużego rozwoju...”?

str. 68 w. 3 od dołu powinno być „Proces włączania...”

str. 72 w. 2 od dołu: „...ważnym reagentem jest rozpuszczalnik...”? Rozpuszczalnik nie jest reagentem!

str. 80 w. 14 od dołu: błąd wskazania rozdziału (4.3) powinno chyba być 4.4?

str. 141 w. 15 powinno być „...warunków syntezy kompleksów....”

str. 144 w. 11 powinno być „...z acetylooctanem allilu...”

str. 225 w. 2 od dołu „...wydzielania jonów Ru(III) na polimerach z....”?

Podsumowując należy podkreślić, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska, zakres badań, zawarte w niej wyniki doświadczalne, sposób interpretacji oraz wnioski wskazują, że mgr Elżbieta Zambrzycka wykazała umiejętność samodzielnego prowadzenia badań naukowych i wniosła istotny wkład w rozwój badań nad syntezą, określaniem właściwości fizykochemicznych i selektywności sorbentów z odwzorowaniem jonów metali przydatnych do separacji oraz oznaczania śladowych ilości jonów rutenu w próbkach środowiskowych. Po zapoznaniu się z rozprawą mgr Elżbiety Zambrzyckiej **stwierdzam, że przedstawiona rozprawa spełnia wszelkie wymagania stawiane w Ustawie o tytule naukowym i stopniach naukowych rozprawom doktorskim i wnoszę o jej dopuszczenie do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

Biorąc pod uwagę fakt, że jest to praca nowatorska, dojrzała, będąca dorobkiem przemysłów i systematycznych badań wnioskuję o wyróżnienie pracy doktorskiej mgr Elżbiety Zambrzyckiej. Autorka wykazała bowiem, że zastosowanie odpowiednich ligandów, monomerów funkcyjnych i sieciujących oraz porogonów pozwala na otrzymanie efektywnych sorbentów z odwzorowaniem jonów rutenu zdolnych do selektywnego wydzielenia i wzbogacania tych jonów, co umożliwia opracowanie efektywnej metody ich oznaczania w niskich stężeniach. Ponadto opracowała i przeprowadziła walidację procedury analitycznej, za pomocą której możliwe jest oznaczanie rutenu w próbkach środowiskowych.

