



UNIWERSYTET
OPOLSKI

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

Opole, 2019-06-21

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Pani mgr Laury Katarzyny Trzonkowskiej

zatytułowanej

„Polimery z odwzorowanymi jonami – nowe sorbenty do analizy specjacyjnej chromu w próbkach środowiskowych”

Oceniana rozprawa doktorska dotyczy opracowania metody syntezy nowych polimerów z odciskiem molekularnym przydatnych jako efektywne adsorbenty do selektywnego wydzielania jonów Cr(III) w procedurze ekstrakcji do fazy stałej jako etapu przygotowania próbki w procedurze analitycznej jonów tego pierwiastka w próbkach środowiskowych.

Obecność chromu w środowisku naturalnym związana jest zarówno z faktem jego występowania w dużej ilości w skorupie ziemskiej, najczęściej jako składnika różnych minerałów, jak i wykorzystania w wielu procesach przemysłowych, takich jak metalurgia, przemysł farbiarski, farmaceutyczny, garbarstwo czy konserwacja drewna. Chrom może występować na różnych stopniach utlenienia, a najbardziej trwałymi jego formami są Cr(III) i Cr(VI). Obydwie formy wykazują aktywność biologiczną, przy czym Cr(III) pełni ważną rolę w prawidłowym metabolizmie węglowodanów, tłuszczu i białek i jest uznawany za niezbędny składnik odżywczy. Dlatego też w ostatnim czasie stał się popularnym składnikiem wielu suplementów diety. Natomiast Cr(VI) niekorzystnie wpływa na organizmy żywe, wykazując działanie kancerogenne, mutagenne i toksyczne. Dlatego też niezbędny jest stały monitoring oraz oznaczanie specjacyjnych form chromu w próbkach środowiskowych, szczególnie w wodzie pitnej, dla której dopuszczalne stężenia chromu całkowitego określone są na poziomie $\leq 100 \mu\text{g/L}$, a Cr(VI) na poziomie $\leq 20 \mu\text{g/L}$. Ze względu na niewielkie stężenie badanych analitów w próbkach środowiskowych i złożoność matrycy często niemożliwe jest ich bezpośrednie oznaczenie. Dlatego też wymagane jest wprowadzenie do procedury analitycznej dodatkowego etapu przygotowania próbki często czasochłonnego i decydującego o wiarygodności otrzymanych wyników. Pomimo wielu dostępnych metod

izolacji i wzbogacania śladowych ilości analitów, wciąż poszukuje się nowych, efektywniejszych technik umożliwiających wydzielenie śladowych ilości związków z próbek o skomplikowanym składzie matrycy, jakimi są próbki środowiskowe, czy żywności. Spośród wielu technik stosowanych na etapie przygotowania próbki najliczniejszą grupę stanowią techniki ekstrakcyjne, a szczególnym zainteresowaniem cieszą się bezrozpuszczalnikowe techniki przygotowania próbki do analizy, do których zaliczana jest ekstrakcja do fazy stałej (SPE) z wykorzystaniem różnych materiałów sorpcyjnych. 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 wydzielenie i wzbogacanie określonych związków. Dlatego też ciągle poszukuje się nowych, efektywnych a przede wszystkim selektywnych materiałów sorpcyjnych przydatnych do wydzielenia i wzbogacania analizowanych związków. 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 związków organicznych jak i jonów metali. Sorbenty te posiadają bowiem w swojej strukturze miejsca dostosowane do rozmiaru, kształtu i rodzaju 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 jonów 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 Laury Katarzyny Trzonkowskiej mieści się w tym zakresie i dotyczy syntezy i badania parametrów fizykochemicznych nowych sorbentów polimerowych z odwzorowanymi jonami chromu (III), zbadania ich właściwości analitycznych i zastosowania otrzymanych materiałów sorpcyjnych do selektywnego wydzielenia Cr(III) z próbek wody. Celem pracy było zatem zaprojektowanie i synteza nowych materiałów sorpcyjnych przeznaczonych do specjacji chromu w próbkach

środowiskowych. Autorka skoncentrowała się na zbadaniu wpływu różnych monomerów funkcyjnych i sieciujących, różnych inicjatorów i rozpuszczalników (porogenów), a także ligandów zdolnych do kompleksowania jonów Cr(III) na właściwości sorpcyjne polimerów z odciskiem jonów chromu oraz możliwości ich zastosowania w procedurze analitycznej. W tym celu wykorzystując spektroskopię FT-IR, SEM i niskotemperaturową sorpcję azotu określiła strukturę chemiczną i właściwości powierzchni polimerów, ich właściwości sorpcyjne i przydatność do wydzielania jonów chromu z próbek rzeczywistych do jego oznaczania z wykorzystaniem metody ETAAS.

Rozprawa mgr Laury Katarzyny Trzonkowskiej napisana została w klasycznym układzie rozdziałów i zawiera wszystkie elementy cechujące dobrze przygotowaną i napisaną rozprawę doktorską. Na przedstawioną do oceny pracę składają się obszerny i szczegółowy przegląd literatury (224 cytowane pozycje literaturowe) poprzedzony wymaganymi streszczeniami, cel pracy, metodyka badań, omówienie badań polimerów, charakterystyka metod wydzielania jonów Cr(III) z roztworów wodnych z otrzymanych polimerów, omówienie wpływu reagentów reakcji polimeryzacji na właściwości otrzymanych polimerów, podsumowanie i wnioski, bibliografia oraz wykaz dorobku naukowego Autorki.

Pierwsza część obszernego omówienia literatury przedmiotu zawiera informacje na temat występowania, zastosowania i źródeł emisji chromu do środowiska oraz jego wpływu na organizmy żywe. Następnie omawia specjację chromu w środowisku i metody bezpośredniego badania specjacji chromu. Wreszcie szczegółowo omawia polimery z odwzorowanymi jonami, wpływ reagentów na właściwości syntezowanych kopolimerów, metody polimeryzacji, badania właściwości polimerów z odwzorowanym jonami metali oraz możliwości zastosowania otrzymanych sorbentów do wydzielania jonów metali z próbek środowiskowych. 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 zastrzeżeń. Część literaturowa poparta jest wieloma aktualnymi i dobrze dobranymi cytacjami z literatury. Szczegółowa analiza literatury przedmiotu staje się uzasadnieniem realizacji określonego zakresu badań i pozwala na sformułowanie celu badań podanego w części drugiej.

Część pracy zatytułowaną „Metodyka badań” otwiera rozdział, w którym Autorka omawia stosowaną aparaturę, sprzęt i wykorzystywane w badaniach odczynniki i materiały. Następnie podaje wykaz terminów i wzorów stosowanych w pracy oraz charakteryzuje technikę atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją elektrotermiczną stosowaną do oznaczania chromu. Po czym opisuje sposoby syntezy kopolimerów z odwzorowanymi

jonami chromu, w tym syntezę kompleksów Cr(III) z wybranymi ligandami i sposoby ich badań. Na podstawie danych literaturowych do syntezy kompleksów z Cr(III) wybrała cztery ligandy: 1,10-fenantrolinę, 2-aminobenzotiazol, 1-fenyl-3-metylo-4-benzoilo-5-pirazolon oraz 8-hydroksychinolinę. Syntezę kopolimerów z odwzorowanymi jonami chromu prowadziła wykorzystując rodnikową polimeryzację w masie. Zastosowała kwas metakrylowy (MAA), styren (ST), 4-winylopirydynę (4VP) i akrylamid (AA) jako monomery funkcyjne, dimetakrylan glikolu etylenowego (EGDMA) i diwinylobenzen (DVB) jako monomery sieciujące oraz nadtlenek lauroilu (LPO) i 2,2'-azobisisobutyronitril (AIBN) jako inicjatory reakcji. W celu otrzymania kopolimerów porowatych o rozwiniętej powierzchni właściwej stosowała jako porogeny acetonitril (ACN), etanol (EtOH) i chloroform (CHL). W sumie zsyntezowała 11 różnych polimerów z odwzorowanymi jonami Cr(III), z dodatkiem kompleksów chromu, oraz 11 polimerów kontrolnych (bez dodatku kompleksu). Następnie opisuje sposoby określania efektywności odwzorowania jonów i efektywności ich wymywania z polimerów oraz procedurę wydzielania jonów Cr(III) wykorzystując otrzymane polimery jako sorbenty w ekstrakcji do fazy stałej.

Kolejna IV część pracy to omówienie wyników badań polimerów z odwzorowanymi jonami chromu (Cr(III)-IIP). W pierwszej kolejności Autorka przedstawia wyniki badań fizykochemicznych otrzymanych polimerów. Wykorzystując spektroskopię FT-IR identyfikuje grupy funkcyjne obecne w zsyntezowanych polimerach. Porównując widma kompleksów chromu z widmami polimerów syntezowanych w ich obecności stwierdza, że potwierdzona została obecność ligandów w tych polimerach. Natomiast szerszego wyjaśnienia wymaga fakt braku różnic w widmach polimerów z odwzorowanymi jonami i polimerów kontrolnych. Suche stwierdzenie, że wynika to z niewielkiej ilości jonów Cr(III) użytych w reakcji polimeryzacji jest moim zdaniem niewystarczające. Następnie omawia wyniki badań morfologii powierzchni wszystkich otrzymanych polimerów metodą skaningowej mikroskopii elektronowej i niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji azotu. Analizując wyniki stwierdza, że największy wpływ na morfologię polimerów, ich porowatość i powierzchnię właściwą ma rodzaj oraz objętość użytego rozpuszczalnika (porogenu). Polimery syntezowane w obecności chloroformu charakteryzują się porami o większej średnicy (mezo- i makropory), najmniejszymi porowatościami i powierzchniami właściwymi (od 1 do 90 m²/g), w porównaniu z polimerami syntezowanymi z użyciem etanolu i acetonitrylu, których powierzchnie właściwe zawierają się w zakresie 50-210 m²/g dla etanolu i 170-430 m²/g dla acetonitrylu. Zauważa ponadto, iż im więcej jonów analitu odwzorowało się w strukturze polimeru, tym większa jest jego powierzchnia. W kolejnym rozdziale tej

części omawia wyniki badań właściwości sorpcyjnych otrzymanych polimerów. Omawiając wyniki określania selektywności sorpcji jonów Cr(III) w stosunku do jonów innych metali stwierdza, że polimery te wykazują różną selektywność w zależności od rodzaju i składu reagentów użytych w reakcji polimeryzacji, a najwyższą selektywnością charakteryzują się polimery otrzymane ze styrenem i diwinylobenzenem jako monomerami z użyciem AIBN jako inicjatora reakcji w obecności niepolarnego chloroformu lub polarnego aprotycznego acetonitrylu jako porogonów. Natomiast najmniejszą selektywność wykazują IIP syntezowane z kwasu metakrylowego lub akryloamidu oraz dimetakrylanu glikolu etylenowego. Przy czym wszystkie kopolimery wykazują wysoką selektywność w stosunku do form specyjalnych chromu, co świadczy o ich wysokim powinowactwie do jonów Cr(III). Ponadto przedstawione wyniki badań pozwalają na stwierdzenie, że zsyntezowane polimery charakteryzują się bardzo zróżnicowaną pojemnością sorpcyjną, która zależy zarówno od charakteru wiązania analitu, jak i obecności różnej ilości miejsc wiążących. Wartości te mieszczą się w zakresie od 0,19 $\mu\text{g/g}$ do 1,18 $\mu\text{g/g}$, i są dużo niższe od tych opisanych w literaturze. Różnicę tę wyjaśnia mniejszą ilością jonów Cr(III) użytych w odwzorowaniu oraz możliwością absorpcji tych jonów w innych miejscach polimeru. Dodatkowo określiła trwałość i stabilność otrzymanych polimerów, co jest bardzo istotne w kontekście możliwości wielokrotnego wykorzystania tych sorbentów. Doktorantka stwierdziła, że trwałość jest determinowana rodzajem zastosowanego monomeru funkcyjnego i rozpuszczalnika. Zauważyła korelację pomiędzy trwałością IIP a ich pojemnością sorpcyjną i stwierdziła że trwalsze są polimery o dużej pojemności sorpcyjnej, co moim zdaniem jest ważne z punktu widzenia ich praktycznego zastosowania w analizie specyjalnej chromu.

W części V omawia i charakteryzuje metody wydzielenia jonów Cr(III) z roztworów wodnych (wody pitnej i naparów herbaty) z wykorzystaniem zsyntezowanych polimerów IIP. Dla wody wodociągowej uzyskała niskie wartości odzysku chromu, co było skutkiem dużej zawartości innych jonów, a przede wszystkim jonów Ca(II) i Mg(II). Postanowiła zatem, przed wydzieleniem Cr(III) z użyciem IIP, zredukować ilość innych jonów stosując filtr jonowymienny. Ta procedura umożliwiła usunięcie 40% innych jonów i zwiększenie odzysku chromu do poziomu ok. 90% dla sorbentu IIP-fen(4_{ACN})ST-AIBN oraz ok. 80% dla sorbentu zawierającego dwa monomery funkcyjne (styren i winylopirydynę). Pomimo tego na polimerach tych, oprócz jonów Cr(III) absorbowane były w dużej ilości (ponad 600 $\mu\text{g/g}$) kationy pozostałych metali. Stwierdza zatem, że tak duże ilości sorbowanych jonów metali konkurujących może powodować przeładowanie kolumny i blokadę selektywnych miejsc wiążących uniemożliwiając tym samym efektywną sorpcję jonów chromu. Natomiast wyniki

odzysku uzyskane dla naparów herbaty, wzbogaconej dodatkiem 10 ng/L Cr(III), przygotowanych na wodzie oczyszczonej (Milli-Q) z zastosowaniem tych samych sorbentów wynosiły 98,6% dla IIP-fen(4_{ACN})ST-AIBN i 69,1% dla sorbentu zawierającego dodatkowo winylopirydynę. Dla naparów herbaty przygotowanych na wodzie wodociągowej, zawierającej 5, 10 i 15 ng/L Cr(III) były dobre tylko dla stężenia chromu wynoszącego 10 ng/L i wynosiły 94,2% w przypadku sorbentu IIP-fen(4_{ACN})ST-AIBN. Stwierdziła zatem, że metoda oparta na sorpcji z wykorzystaniem polimeru IIP-fen(4_{ACN})ST-AIBN może być wykorzystana do analizy próbek herbaty zawierającej 10 ng/L jonów Cr(III).

Na podkreślenie zasługuje fakt, że przedstawiony w recenzowanej pracy materiał jest bardzo obszerny i różnorodny. Po omówieniu wyników i dyskusji wpływu poszczególnych reagentów reakcji na właściwości otrzymanych polimerów (Część VI) następuje część VII „Podsumowanie i wnioski”, w której Autorka przedstawiła wnioski ogólne bardzo dobrze uzasadnione przedstawionymi wynikami badań.

Za najważniejsze dokonania Doktorantki należy uznać:

- zaprojektowanie i synteza 11 kopolimerów z odwzorowaniem jonów Cr(III) z wykorzystaniem różnych ligandów zdolnych do kompleksowania tych jonów oraz 11 kopolimerów kontrolnych;
- wyznaczenie metodą skaningowej mikroskopii elektronowej i niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji azotu morfologii powierzchni, porowatości i średnicy porów oraz powierzchni właściwej otrzymanych sorbentów;
- określenie pojemności sorpcyjnej oraz trwałości i stabilności otrzymanych polimerów, co jest bardzo istotne w kontekście możliwości wielokrotnego ich wykorzystania;
- wykazanie, że zsyntezowane sorbenty wykazują bardzo dobrą selektywność względem odwzorowanego jonu Cr(III) względem jonów Cr(VI);
- dokonanie charakterystyki analitycznej opracowanych procedur oznaczania Cr(III) oraz wykazanie użyteczności polimerów IIP do wydzielania i oznaczania tych jonów występujących w próbkach rzeczywistych w niskich stężeniach.

Mam jednak kilka uwag do dyskusji oraz pytań dotyczących przedstawionej pracy:

1. Jeżeli nie zaobserwowano zależności pomiędzy rozmiarami porów a powierzchnią właściwą BET, to dlaczego pomimo niewielkich różnic w rozmiarach porów, ich objętości znacznie się różnią (str. 127). To wymaga wyjaśnienia. Wyjaśnienia

wymaga również pojęcie „rozmiar porów”. Czy jest to średni rozmiar porów i jak został wyznaczony? Dlaczego w pracy nie podano rozkładu wielkości porów?

2. Czym można wyjaśnić podobne pojemności sorpcyjne IIP-PMBP(4_{CHL})ST-AIBN (pojemność 1,10 µg/g) i IIP-fen(4_{ACN})ST-AIBN (pojemność 1,18 µg/g) (Tabela 25) przy tak dużych różnicach ich powierzchni właściwych, 0,343 m²/g dla pierwszego z nich i 177 m²/g dla drugiego?
3. Dlaczego badając selektywność względem innych jonów, wybrano do tego jony Cu(II), Mn(II) i Fe(III), a nie zbadano tego dla jonów Ca(II) i Mn(II), których w wodzie pitnej jest najwięcej?
4. Czym można wyjaśnić różnice w odzysku jonów Cr(III) z próbek naparu herbaty zielonej w wodzie wodociągowej dla różnych dodatków tych jonów i dlaczego dla pośredniego stężenia (10 ng) jest on najwyższy (Tabela 37)?

Pracę kończy spis cytowanej literatury.

Na uwagę zasługuje fakt, iż rozprawa jest bardzo dobrze napisana. Nieliczne, a biorąc pod uwagę fakt, że praca jest obszerna i liczy 219 stron, jest ich naprawdę niewiele, drobne błędy redakcyjne i niefortunne sformułowania, dostrzeżone przez recenzenta, są przedstawione poniżej:

str. 8 powinno być „... *fizykochemicznq...*”

str. 15 „...*bardzo ciężko jest odróżnić...*”?

str. 40 powinno być „...*kilkuminutowego..*”

str. 50 powinno być „...*rozpuszczalnika . . .*”

str. 114 powinno być „...*pasma drgań pochodzące ..*”

str. 129 powinno być „...*polimer..*”

str. 182 powinno być „... *trwałość...*”

str. 187 powinno być „...*objętość...*”

str. 199 powinno być „...*tworzących się...*”

Podsumowując należy podkreślić, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska, zakres badań, zawarte w niej wyniki doświadczalne, sposób interpretacji oraz wnioski wskazują, że mgr Laura Katarzyna Trzonkowska wykazała umiejętność samodzielnego prowadzenia badań naukowych i wniosła istotny wkład w rozwój badań nad syntezą,

określaniami właściwości fizykochemicznych i selektywności sorbentów z odwzorowaniem jonów metali przydatnych do separacji oraz oznaczania śladowych ilości jonów Cr(III) w próbkach wodnych. Po zapoznaniu się z rozprawą mgr Laury Katarzyny Trzonkowskiej **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.**

P. Wiercwał