

Warszawa, 28.05.2019 r.

Prof. dr hab. inż. Jerzy Choma
Instytut Chemii
Wydział Nowych Technologii i Chemii
Wojskowa Akademia Techniczna
ul. gen. S. Kaliskiego 2
00-908 Warszawa
e-mail: jerzy.choma@wat.edu.pl

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Iwony Agnieszki ŁAZARSKIEJ

pt. „Badania nad adsorpcją jonów NO_2^- , NO_3^- i NH_4^+ z roztworów wodnych na modyfikowanych adsorbentach węglowych” wykonanej na Wydziale Matematyczno-Przyrodniczym Uniwersytetu Jana Kochanowskiego w Kielcach.

Podstawą recenzji rozprawy doktorskiej Pani mgr Iwony Łazarskiej było pismo Pani dr hab. inż. Barbary Gawdzik, prof. UJK - Dziekan Wydziału Matematyczno-Przyrodniczego Uniwersytetu Jana Kochanowskiego w Kielcach z dnia 23 kwietnia 2019 r. oraz Uchwała Rady Wydziału Nr 61/2019 z dnia 17 kwietnia 2019 r.

W wielu regionach świata zanieczyszczenie powietrza, a także dostęp do czystej wody pitnej, stanowi poważny problem w funkcjonowaniu społeczeństw. Ludzie i zwierzęta cierpią za względu na niedostatek słodkiej wody, pomimo tego, że ok. 75% powierzchni Ziemi jest pokryte wodą. Szacuje się, że ok. 1 miliarda ludzi ma niewystarczający dostęp do czystej wody pitnej. Niektórzy uważają również, że znaczna część wszystkich chorób ludzkich jest spowodowana chorobami przenoszonymi za pośrednictwem wody, przede wszystkim w wyniku picia zanieczyszczonej wody. Dlatego wszelkie prace badawcze związane z oceną jakości wody, a przede wszystkim prace poświęcone oczyszczaniu wody są niezwykle cenne. Budzą one znaczne zainteresowanie dlatego, że być może wyniki tych prac wpłyną na poprawę życia ludzi teraz i w najbliższej przyszłości.

W ten nurt aktualnych badań wpisuje się też przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pan mgr Iwony Łazarskiej. W pracy tej wykorzystano modyfikowane węgle aktywne do badania adsorpcji jonów: azotanowego(V), azotanowego(III) i amonowego z roztworów

wodnych w warunkach dynamicznych. Praca została wykonana w Zakładzie Chemii Analitycznej Instytutu Chemii Wydziału Matematyczno-Przyrodniczego Uniwersytetu Jana Kochanowskiego w Kielcach. Promotorem pracy jest Pan dr hab. Andrzej Gierak, prof. UJK.

Przedłożona do oceny rozprawa doktorska stanowi zwarte opracowanie składające się ze 162 stron, na których przedstawiono następujące części: Spis symboli i akronimów; Wstęp; Część literaturowa obejmująca następujące, główne rozdziały: Azot w środowisku; Związki azotu występujące w środowisku wodnym; Związki azotu jako wskaźnik zanieczyszczenia wód; Wpływ azotanów(III) i (V) na organizm człowieka; Regulacje prawne w Polsce i na świecie dotyczące dopuszczalnych zawartości azotanów w wodach; Azotany w wodzie i żywności; Metody oznaczania azotanów(III) i (V); Adsorpcja na węglu aktywnym; Charakterystyka adsorbentów węglowych. Dalej Doktorantka zaprezentowała Cel pracy oraz Część doświadczalną, a w niej: Odczynniki i aparaturę; Przygotowanie adsorbentów węglowych; Charakterystykę adsorbentów węglowych i zastosowane metody analityczne; Warunki oznaczania jonów azotanowych(III) i (V) oraz amonowych w roztworach wzorcowych i badanych próbkach. Kolejna część pracy została poświęcona: Wynikom i dyskusji. W niej zawarto: Charakterystykę właściwości fizykochemicznych adsorbentów węglowych; Właściwości strukturalne adsorbentów węglowych; Badanie procesu adsorpcji jonów azotanowych(V) i (III) oraz amonowych w warunkach dynamicznych. Na zakończenie rozprawy Doktorantka przedstawiła: Podsumowanie i wnioski; Streszczenie; Abstract oraz w Aneksie: Spis rysunków i Spis Tabel; dalej Literaturę cytowaną oraz własny Dorobek naukowy.

W rozprawie doktorskiej zamieszczono 62 rysunki i 23 tabele. Wykaz cytowanej literatury jest bardzo rozbudowany, gdyż obejmuje 314 pozycji. W znacznej liczbie są to prace aktualne, opublikowane w ostatnim dziesięcioleciu.

Ze względu na układ i formę pracy doktorskiej, niniejsze opracowanie odpowiada normom zwyczajowym i powszechnie akceptowalnym wymaganiom. Taki układ pracy jest najczęściej stosowany w pracach eksperymentalnych.

W części literaturowej stanowiącej przegląd aktualnego piśmiennictwa Autorka scharakteryzowała związki azotu występujące w środowisku wodnym ze szczególnym uwzględnieniem azotanów(III) i (V) oraz kationu amonu. Opisała też regulacje prawne w Polsce i na świecie dotyczące stężeń azotanów w wodach. Szczególnie dużą uwagę poświęciła opisowi metod oznaczania azotanów(III) i (V). Wymieniła i opisała kilkanaście metod analitycznych, które znajdują zastosowanie do oznaczania azotanów w wodzie, próbkach środowiskowych i biologicznych oraz produktach spożywczych. Dalej Doktorantka opisała zjawiska adsorpcji na węglu aktywnym. Przedstawiła na podstawie danych literaturowych charakterystykę ad-

sorbentów węglowych uwzględniając chemiczną budowę powierzchni węgla aktywnego, procesy wymiany jonów na węglach aktywnych oraz wymianę jonów w warunkach dynamicznych. Moją, w sumie dobrą ocenę części literaturowej nieznacznie obniża brak podsumowania przeglądu literatury, w którym Autorka powinna napisać co będzie nowością w realizacji jej pracy i jak tę pracę zamierza realizować. Chciałbym również podkreślić mało staranną korektę tej części pracy.

Cel pracy określono poprzez zdefiniowanie siedmiu problemów badawczych, spośród których najważniejsze w mojej ocenie było badanie procesów adsorpcji i desorpcji jonów NO_3^- , NO_2^- i NH_4^+ na adsorbentach węglowych w procesie dynamicznym. Chciałbym zwrócić uwagę Doktorantce, że wyznaczona objętość porów nie jest parametrem charakteryzującym właściwości powierzchniowe tylko właściwości strukturalne adsorbentu.

W części doświadczalnej Doktorantka szczegółowo opisała badane adsorbenty. Szkoda, że dla takich adsorbentów jak węgiel aktywny otrzymany z liści palmy daktylowej, nanorurki węglowe, haloizyt, florisil czy porowate kopolimery nie wyznaczono izoterm adsorpcji azotu i nie obliczono parametrów ich struktury porowatej. Wówczas byłyby dostępne, rzeczywiste dane dla tych adsorbentów i nie trzeba byłoby przytaczać danych z literatury niekoniernie dobrych dla własnych próbek. Ponadto wszystkie dane w tabeli 5 byłyby kompletne. Zastanawiam się również dlaczego Doktorantka za główny obiekt swoich badań wybrała węgiel aktywny AG-5? Co prawda na stronie internetowej firmy Gryfskand, wśród produktów przeznaczonych do oczyszczania wody jest wymieniony węgiel aktywny AG-5, ale jest on wymieniony jako ostatni. Ponadto węgiel ten jest produkowany z węgla kamiennego, a więc siłą rzeczy zawiera dużo zanieczyszczeń mineralnych. Nie wiadomo czy wszystkie zanieczyszczenia udało się usunąć za pomocą stężonego kwasu solnego, alkoholu metylowego i wody, gdyż brak wyników oznaczeń tych zanieczyszczeń. Szkoda, że tego nie zrobiono dla próbek węgla aktywnego AG-5 i AG-5_1. Jeszcze przed kilkunastu laty węgiel aktywny był polecany tylko do adsorpcji z fazy gazowej.

Następnie Doktorantka opisała aparaturę i sprzęt laboratoryjny wykorzystany do realizacji badań. W związku z tym mam pytanie. Czy do badań adsorpcyjnych z fazy gazowej stosowano dwa różne analizatory adsorpcyjne ASAP 2020 i ASAP 2010 wymienione w wykazie aparatury? Dalej Doktorantka opisała przygotowanie adsorbentów węglowych na bazie tylko jednego węgla aktywnego AG-5. Węgiel ten poddano rozdrobnieniu, przesianiu z wydzieleniem frakcji $0,04 \div 0,063$ mm, a następnie ekstrakcji za pomocą roztworu stężonego kwasu solnego i alkoholu metylowego (1:1) w aparacie Soxhleta. Dalej węgiel przemywano wodą dejonizowaną i suszono otrzymując adsorbent węglowy oznaczony symbolem AG-5_1.

Kolejne adsorbenty węglowe otrzymywano z węgla AG-5_1 poprzez jego utlenianie za pomocą 30% H₂O₂ w ciągu 2 godzin w temperaturze wrzenia (adsorbent węglowy AG-5_2) oraz poprzez utlenianie za pomocą 30% H₂O₂ w ciągu 48 godz. w temperaturze pokojowej (adsorbent węglowy AG-5_3). Węgiel aktywny AG-5_4 otrzymano poprzez wygrzanie węgla AG-5_1 w temp. 600°C w ciągu 5 godz. w atmosferze azotu.

W ten sposób otrzymane adsorbenty węglowe badano następującymi metodami: analizy elementarnej (CHNS), niskotemperaturowej adsorpcji-desorpcji azotu, skaningowej mikroskopii elektronowej, oznaczania zawartości grup funkcyjnych metodą Boehma, spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera FT-IR, dyfraktometrii rentgenowskiej (XRD), dynamicznej adsorpcji jonów NO₃⁻, NO₂⁻ i NH₄⁺. Wśród zastosowanych metod zabrakło mi badań metodą termogravimetryczną ze spektrometrią gazowych produktów wydzielających się w trakcie ogrzewania próbek adsorbentów węglowych. Na podstawie takich badań można by oznaczyć grupy funkcyjne występujące na powierzchni materiału węglowego i porównać te wyniki z metodą Boehma. Przy opisie wykorzystania niskotemperaturowych izoterm adsorpcji-desorpcji azotu Doktorantka nie napisała jak wyznaczała objętość mikroporów. Chciałbym więc prosić o podanie tego sposobu w trakcie obrony.

Najważniejszą częścią tej rozprawy doktorskiej było przedstawienie wyników badań i dyskusja. Doktorantka przedstawiła wyniki analizy elementarnej (CHNS). Wyniki tej analizy niestety nie zawierają zawartości tlenu, który jest podstawowym składnikiem tlenowych grup funkcyjnych. Dlatego wydaje się, że lepiej do charakteryzacji chemicznej budowy powierzchni materiałów węglowych byłoby zastosować metodę rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS). Metoda ta pozwala na łatwą jakościową analizę składu chemicznego warstwy powierzchniowej adsorbentu. Odnosząc się do analizy struktury porowatej adsorbentów uważam, że przytoczone wartości powierzchni właściwej S_{BET} mają zbyt dużo cyfr znaczących. Wartości te powinny być zapisane jako: dla węgla AG-5_1 S_{BET} = 1350 m²/g, a dla AG-5_2 S_{BET} = 1470 m²/g itd. Taki zapis wynika z błędu względnego metody adsorpcyjnej, który w najlepszym przypadku wynosi ok. 1%. Mam poważne wątpliwości dotyczące zarówno kwasowych jak i zasadowych grup funkcyjnych znajdujących się na powierzchni węgla AG-5_4 wygrzewanego w temp. 600°C w ciągu 5 godz. w atmosferze azotu. Proszę powiedzieć jakie grupy funkcyjne będą w stanie pozostać na powierzchni węgla w takich warunkach? A może było tak, że po zakończeniu procesu wygrzewania tego węgla on powtórnie utlenił się podczas jego przechowywania nim oznaczono te grupy funkcyjne? Zdjęcia SEM

przedstawione na rys. 15 – 17 są bardzo mało czytelne i niewiele wnoszą do charakterystyki morfologii powierzchni tych materiałów.

Moim zdaniem najważniejszym elementem wykonanych badań była adsorpcja anionów azotanowych(III) i (V) oraz kationu amonu na badanych adsorbentach w warunkach dynamicznych. W związku z tym zastanawiam się, dlaczego przedstawiła Pani krzywe przebiecia dla tych jonów tylko dla węgla AG-5_1? Jak wyglądają krzywe przebiecia dla innych węgli? Dlaczego całkowitą pojemność sorpcyjną wyznaczała Pani dla wartości stężenia $c/c_0 = 0,5$? Przecież powyżej tego stężenia krzywa przebiecia dalej rośnie, a pojemność sorpcyjna nie została wyczerpana, a więc nie można o niej mówić, że jest całkowita. Moim zdaniem i nie tylko, pojemność całkowitą należy wyznaczać dla $c/c_0 \approx 0,95$. Kiedy szczegółowo przeanalizuje się rys. 19 i dane przedstawione w tabeli 16 to mam wątpliwości co do poprawności przedstawionych tam danych. Na podstawie rys. 19 można wyznaczyć objętość wycieku dla $c/c_0 = 0,5$ jako równą 112,5 ml. Kiedy wykona się proste obliczenia na podstawie równania (15) i danych przedstawionych w podpisie pod rysunkiem to całkowita pojemność sorpcyjna jest równa 0,72 mg/g, a nie 0,90 mg/g jak napisano w tabeli 16. Skąd ta różnica? Kompletnie nie rozumiem danych przedstawionych na rys. 21, szczególnie jeśli chodzi o krzywą przebiecia dla polimeru BES.DM-GMA-TETA. Jak to możliwe, że przez kolumnkę z tym adsorbentem przepuszczono pierwsze dwa mililitry roztworu o stężeniu c_0 jonów NO_3^- i zarejestrowano w wycieku stężenie 8,5 razy większe od stężenia roztworu wprowadzanego na warstwę adsorbentu? Proszę o wyjaśnienie. W podpisie pod rys. 22 stężenie wyjściowe jonów azotanowych(III) wynosiło 0,169 mg/L. Natomiast w tabeli 17 podano, że próbkę adsorbentu AG-5_1 badano dla stężeń równych 0,66 lub 0,27 mg/L. Jak więc ma się krzywa przebiecia pokazana na rys. 22 do danych przedstawionych w tabeli 17? Biorąc pod uwagę konsekwencje wykonanych badań i dalej wyciągniętych wniosków chciałbym zapytać dlaczego nie badała Pani węgla aktywnego AG-5? Czyżby z powodu zanieczyszczeń mineralnych? Być może węgiel ten miałby największą pojemność adsorpcyjną i byłby najlepszym adsorbentem jonów NO_3^- , NO_2^- i NH_4^+ , bez konieczności jego modyfikacji? Warto było to sprawdzić. Przecież węgiel AG-5_1 miał lepsze właściwości adsorpcyjne względem jonów NO_3^- , NO_2^- i NH_4^+ niż odpowiednio utleniane i zredukowane węgle AG-5_2, AG-5_3 i AG-5_4.

Dalej Doktorantka przeanalizowała wpływ wybranych czynników na proces adsorpcji badanych jonów. Niestety analizie poddała tylko adsorpcję jonów NO_3^- i NH_4^+ . Dlaczego pominięto w tej analizie adsorpcję jonów NO_2^- ? Tego można się tylko domyślać. Ta analiza nie wniosłaby niczego nowego. Zupełnie nie przekonuje mnie następujące stwierdzenie za-

warte na stronach 99 i 100 cyt. „Być może jony amonowe sorbują się według mechanizmu cząsteczkowego, kiedy na węglu adsorbują się całe cząstki adsorbentu”. Jak to możliwe skoro mamy do czynienia z rozcieńczonym roztworem wodnym NH_4NO_3 o stężeniu 0,661 mg/L? Przecież w wyniku dysocjacji mamy w roztworze jony NH_4^+ i NO_3^- . Proszę o komentarz. Ponadto nie cząstki tylko cząsteczki.

Dalej Doktorantka podsumowała i wyciągnęła wnioski z realizacji swoich badań. Największe wrażenie w sensie negatywnym wywołało u mnie stwierdzenie cyt. „Na podstawie badań adsorpcji jonów azotanowych(V) i (III) oraz jonów amonowych w warunkach dynamicznych na adsorbentach węglowych, otrzymanych na bazie węgla AG-5 stwierdzono, że ich pojemności sorpcyjne nie zależą od powierzchni właściwej adsorbentu, struktury porowatej ani ilości i rodzaju powierzchniowych grup funkcyjnych węgla”. Rodzi się więc pytanie: to od czego zależą?

Zdaję sobie sprawę, że problematyka adsorpcji jonów nieorganicznych na węglach aktywnych jest zagadnieniem trudnym, ale nie mogę się zgodzić z zasadniczym wnioskiem jaki wyciągnęła Pani w wyniku realizacji wieloletnich badań. Moim zdaniem, z którym nie musi się Pani zgadzić, adsorpcja jonów NO_3^- , NO_2^- i NH_4^+ na węglu aktywnym AG-5 i jego pochodnych jest tak mała, że trudno o racjonalne wnioski. Nie rozumiem też dlaczego wyznaczona przez Panią suma grup anionowymiennych dla węgla AG-5_1 wynosiła 0,32 mmol/g, czyli gdyby to aniony NO_3^- były wymieniane to ich adsorpcja winna wynosić ok. 20 mg/g. Natomiast w pracy stwierdzono, że największą pojemność sorpcyjną wobec jonów azotanowych(V) wykazywał adsorbent AG-5_1, a całkowita jego pojemność sorpcyjna względem tych jonów wynosiła 0,9 mg/g. Chciałbym się mylić w tej sprawie dlatego poproszę o komentarz.

Na korzyść Doktorantki przemawia fakt, że częściowo opublikowała ona wyniki swoich badań w postaci dwóch artykułów w czasopiśmie Adsorption Science and Technology, o współczynniku oddziaływania $\text{IF}_{2017} = 0,609$ oraz w jednym artykule w czasopiśmie Chemik (lista B MNiSW) oraz w lokalnych wydawnictwach o charakterze monograficznym. Ponadto Doktorantka prezentowała wyniki swoich badań w postaci referatów, komunikatów i posterów na licznych konferencjach krajowych.

Podsumowując recenzję pracy doktorskiej Pani mgr Iwony Agnieszki Łazarskiej chciałbym podkreślić, że badanie adsorpcji jonów azotanowych(III) i (V) oraz jonu amonu na węglach aktywnych, szczególnie przemysłowych o złożonej strukturze porowatej, skomplikowanej chemicznej budowie powierzchni oraz zawierających liczne substancje nieorganicz-

ne, jest zadaniem bardzo trudnym. Stwierdzam więc, że w świetle obowiązujących przepisów przedstawiona do recenzji rozprawa, pomimo wielu uwag i zastrzeżeń spełnia na poziomie dość dobrym wymogi stawiane pracom doktorskim i wnioskuję do Rady Wydziału Matematyczno-Przyrodniczego Uniwersytetu Jana Kochanowskiego w Kielcach o dopuszczenie mgr Iwony Agnieszki Łazarskiej do dalszych etapów postępowania doktorskiego w celu nadania jej stopnia doktora nauk chemicznych.

