

Pracownia Chromatografii i Analizy Środowiskowej

Zakład Chemii Nieorganicznej i Analitycznej

Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii

Autoreferat rozprawy doktorskiej

„Wykorzystanie techniki ekstrakcji do fazy stałej do wydzielania i zateżnienia jonów skandu”

Promotor: prof. dr hab. Krystyna Pyrzyńska

Skand jest metalem przejściowym, który jest tradycyjnie zaliczany do pierwiastków ziem rzadkich. Posiada obiecujące właściwości pozwalające na wiele zastosowań przemysłowych. Jednak ze względu na wysoką cenę nie był dotychczas szerzej wykorzystywany. Wynika to z jego dużego rozproszenia w skorupie ziemskiej i braku właściwych rud bogatych w ten pierwiastek. Jest on pozyskiwany przede wszystkim z odpadów po produkcji wielu innych metali. Wzrost zapotrzebowania na metale w związku z rozwojem wysokich technologii pociąga za sobą coraz większe ryzyko niekontrolowanego uwalniania skandu do środowiska. W związku z tym niezbędne staje się monitorowanie jego stężenia. Niska zawartość w próbkach sprawia, że konieczny jest etap wydzielania skandu z matrycy oraz zateżnienia przed oznaczeniem. Jedną z najczęściej wykorzystywanych do tego celu technik jest ekstrakcja do fazy stałej (SPE). W ramach niniejszej rozprawy opracowane zostały materiały, które pozwalają na wydzielanie i zateżnienie jonów skandu z próbek wód techniką SPE. Brano również pod uwagę potencjał stosowanych materiałów do wydzielania radionuklidów skandu wykorzystywanych w diagnostyce obrazowej techniką pozytonowej tomografii emisyjnej (PET).

Pierwsza część badań obejmowała syntezę sorbentu chelatującego, w którym ligandem kompleksującym Sc(III) był oranż ksylenolowy. Jako matrycę do unieruchamiania oranżu ksylenolowego zastosowano wymienniczkę anionową Dowex 1x4 oraz niejonowy sorbent Amberlite XAD-2. Pomimo początkowo obiecujących wyników obserwowano brak stabilności modyfikacji oranżem anionitu Dowex 1x4 w środowisku kwaśnym, koniecznym do wymywania, a także brak powtarzalności modyfikacji sorbentu XAD-2.

Kolejna część badań dotyczyła wykorzystania nanostruktur węglowych do wydzielania i zateżaniu jonów skandu techniką SPE. Badania obejmowały utlenione nanorurki węglowe oraz tlenek grafenu (GO). Utlenienie powierzchni węglowej stosowanych sorbentów miało na celu wytworzenie grup funkcyjnych mogących wiązać jony metali, w tym skand. Utlenione nanorurki węglowe (CNT-COOH) oraz tlenek grafenu wykazywały ilościową sorpcję skandu przy niskich wartościach pH. Oba sorbenty charakteryzowały się wysoką pojemnością sorpcyjną oraz bardzo szybką kinetyką wiązania jonów skandu, jednak GO nie mógł być stosowany w warunkach dynamicznych ze względu na blokowanie przepływu przez kolumnę. Sorpcja Sc(III) na CNT-COOH oraz GO jest dobrze opisywana przez model Langmuira. Zastosowanie modelu Webera-Morrisa pozwoliło na określenie czynników limitujących proces sorpcji jonów skandu. Pierwszy, szybszy etap kontrolowany jest przez dyfuzję w warstwie przy powierzchni sorbentu, a w drugim, wolniejszym etapie dominuje dyfuzja wewnątrz cząstek sorbentu. Sorpcja skandu na CNT-COOH wykazuje doskonałe dopasowanie do kinetyki pseudodrugiego rzędu. Zastosowanie CNT-COOH w warunkach kolumnowych pozwoliło na opracowanie metody wydzielania i zateżania skandu z próbek różnego typu wód w obecności dużego nadmiaru wapnia w próbce z osiągnięciem współczynnika zateżenia 250.

W trzeciej części badań wykorzystywane były sorbenty o właściwościach magnetycznych. Zastosowanie tego typu materiałów pozwala na łatwe oddzielenie sorbentu od roztworu przy pomocy zewnętrznego pola magnetycznego, a możliwość modyfikacji powierzchni dodatkowo zwiększa ich atrakcyjność. Zsyntezowane sorbenty typu rdzeń-powłoka zawierały nanocząstki z magnetycznym rdzeniem z tlenku żelaza Fe_3O_4 oraz nanocząstki z rdzeniem z metalicznego żelaza pokryte węglem. Czynnikiem wiążącym jony skandu na powierzchni sorbentu była moryna, związek z grupy flawonoidów. Przeprowadzone syntezy obejmowały pokrycie powierzchni Fe_3O_4 krzemionką, a następnie kowalencyjne przyłączenie cząsteczki moryny, jednak uzyskany materiał nie wykazywał dobrych właściwości sorpcyjnych. Stosowano również dodatek moryny oraz ekstraktu zielonej herbaty bezpośrednio podczas syntezy Fe_3O_4 . Najlepsze właściwości uzyskano dla nanokapsułek żelaznych pokrytych węglem. Po ich powierzchniowym utlenieniu i wytworzeniu grup karboksylowych, przyłączona do nich została moryna przy pomocy wiązania estrowego, a tak utworzony sorbent CEMN-COO-morin został z powodzeniem wykorzystany do sorpcji Sc(III) z roztworów wodnych. Proces sorpcji zachodził zgodnie

z modelem Langmuira, a w przypadku kinetyki procesu uzyskano dobre dopasowanie do modelu pseudodrugiego rzędu oraz modelu Elovich'a, który jest stosowany dla heterogenicznych powierzchni.

Wyniki badań zostały zaprezentowane w 5 publikacjach o zasięgu międzynarodowym.