

RECENZJA**ROZPRAWY DOKTORSKIEJ MGR INŻ. MAGDALENY
TURKOWSKIEJ PT.,, BADANIA NAD METODAMI ROZDZIELANIA
NIOBU I TANTALU ORAZ OPRACOWANIEM METODY
OZNACZANIA TANTALU W ZWIĄZKACH NIOBU”**

Przedłożona do oceny rozprawa doktorska została wykonana w Katedrze Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej pod kierunkiem Pani prof. dr hab. inż. Agaty Jakóbiak – Kolon – specjalisty z fizykochemii sorpcji jonów metali i separacji bliźniaczych par pierwiastków na jonitach i sorbentach różnego typu oraz analityki śladowej i Pana Profesora Marka Smolika – specjalisty z fizykochemii materiałów nieorganicznych o wysokiej czystości i specjalnych właściwościach dla nauki i techniki oraz separacji bliźniaczych par pierwiastków na jonitach i sorbentach różnego typu.

Celem niniejszej rozprawy doktorskiej było opracowanie oraz sprawdzenie efektywności istniejących, jak również znalezienie nowych metod oddzielania śladowych ilości tantalu(V) od niobu(V) (przy początkowym stosunku ich mas $m^{\circ}_{\text{Nb}} : m^{\circ}_{\text{Ta}} > 10000$) a także ustalenie możliwości oznaczania takich zawartości tantalu w niobie i jego związków (na poziomie 1-100ppm) przynajmniej dwiema dostępnymi i niezależnymi metodami analitycznymi. Zaproponowany w rezultacie przeprowadzonych badań układ rozdzielczy



posłużył do opracowania nowego, nieopisanego do tej pory w literaturze przedmiotu sposobu preparatyki związków niobu o niskiej zawartości tantalu.

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska składa się z cyklu pięciu monotematycznych artykułów opublikowanych w latach 2013-2022 uzupełnionych 64 stronicowym opracowaniem. Do dokumentacji dołączone zostały pełne teksty artykułów opublikowane w czasopismach z listy filadelfijskiej (Analytical Methods -1, IF=3.532, Punkty MEiN= 70, Cytowania -3, Materials-1, IF= 3.748. Punkty MEiN=140, Cytowania-1, Przem. Chem. -2, IF=0.49, Punkty MEiN=70, Cytowania-0 oraz Talanta-1, IF=6.536, Punkty MEiN=100, Cytowania -3). Wszystkie artykuły ukazały się w czasopismach których sumaryczny impact factor wynosi 14.816 (ilość punktów MEiN wynosi 450) co daje średnio około 2.96 na publikację. Jest współautorką 8 artykułów w czasopismach z listy filadelfijskiej (Applied Clay Science -1, IF= 5,907, Punkty MEiN=100, Cytowania -19, Pol. J. Chem. Technol.-1, IF=1.21, Punkty MEiN=70, Cytowania -6 oraz Przem. Chem. -6, IF=0.49, Punkty MEiN=70, Cytowania-12, czterech artykułów w czasopismach nieindeksowanych w ICR (Chemik -3, Przetwórstwo Tworzyw -1), współautorstwo dwóch rozdziałów w monografii naukowej w języku angielskim i pięciu rozdziałów w monografii naukowej w języku polskim, sześciu posterów (w tym 4 prezentowanych na konferencjach międzynarodowych, 2 na konferencjach krajowych oraz dwóch patentów i dwóch zgłoszeń patentowych. Ponadto była wykonawcą 13 projektów badawczych finansowanych ze środków zewnętrznych oraz 31 projektów badawczych finansowanych ze środków statutowych (10 autor, 21 współautor).



Mimo, że przedstawiona rozprawa porusza szeroki wachlarz wątków jej czytelność jest dobra, a redakcja całości poprawna. Praca napisana jest starannie i jest poprawna pod względem językowym i graficznym. Poszczególne rozdziały logicznie następują po sobie z czego widać, że pod względem konstrukcyjnym praca była głęboko przemyślana.

Recenzowana praca ma charakter zarówno badań podstawowych, jak i przede wszystkim aplikacyjnych i uzyskane przez Doktorantkę wyniki mogą znaleźć zastosowanie zarówno w technologiach otrzymywania związków niobu o wysokim stopniu czystości jak i w analityce śladowej związków niobu i tantalu.

Rozprawę doktorską można podzielić na dwie części pierwszą literaturową oraz część drugą eksperymentalną. Część literaturowa rozprawy omawia wartościowy przegląd 148 dobrze dobranych odnośników literaturowych z których 21 opublikowane jest w ciągu ostatnich dziesięciu lat. Cytowana literatura i jej właściwy dobór świadczą o tym, że Doktorantka dobrze orientuje się w aktualnym stanie wiedzy dotyczącej jonow wymiennego i ekstrakcyjnego rozdzielania bliźniaczej pary pierwiastków Ta(V)-Nb(V), w preparatyce związków niobu(V) o wysokim stopniu czystości oraz analityce śladowych ilości tantalu(V) w niobie metalicznym i różnych jego związkach.

W rozdziale 1 skoncentrowano się na właściwościach niobu i jego związków, które zależą od stopnia czystości. Jak wynika z danych literaturowych we wszystkich surowcach mineralnych niob występuje z tantalem oraz takimi pierwiastkami jak tytan, żelazo, wolfram, cyrkon, molibden, hafn i inne. Obecność w/w zanieczyszczeń wpływa na właściwości mechaniczne metalicznego niobu, a w przypadku specjalnych stali



zawierających niob stosowanych jako tworzywa konstrukcyjne reaktorów jądrowych, obecność tantalu charakteryzującego się ponad dwudziestokrotnie większym od niobu przekrojem czynnym jądra na absorbcję termicznych neutronów (może skutkować tworzeniem się długożyciowych izotopów radioaktywnych). Dlatego konieczne jest obniżenie zawartości tantalu oraz innych zanieczyszczeń w materiałach niobowych do zawartości poniżej 100 ppm (tzw. czystość reaktorowa). Największym problemem jest oczyszczanie niobu od tantalu ze względu na niemal identyczne promienie atomowe i jonowe oraz na fakt, że na ogół zachowują się podobnie. W niektórych przypadkach wykazują subtelne różnice we właściwościach, które można wykorzystać do ich rozdzielania różnymi metodami. Zagadnienie oddzielania niobu od domieszek tantalu, obok podobnego procesu rozdzielania bliźniaczej pary pierwiastków Zr-Hf należy do jednego z najtrudniejszych w technologii nieorganicznej. Od szeregu lat prowadzone są szeroko zakrojone badania nad opracowaniem efektywnych metod oczyszczania niobu od domieszek tantalu, ponieważ istniejące metody są czaso- i energochłonne, a często wymagające również pracy w toksycznych środowiskach. Z tego też powodu poszukuje się nowych sposobów rozdzielania tych pierwiastków zwłaszcza w układach : niob (makroskładnik) – tantal (mikroskładnik) oraz metod oznaczania coraz niższych zawartości tantalu w związkach niobu. Wykazano, że badanie efektywności różnych metod oczyszczania niobu od tantalu wymaga zastosowania wiarygodnych i czułych metod analitycznych zwłaszcza w przypadku oznaczania śladowych stężeń tantalu w matrycach niobowych. Istotnym jest fakt, że stosowane do tego celu metody instrumentalne wymagają użycia odpowiednio przygotowanych wzorców matrycowych sporządzonych na bazie



czystego niobu lub certyfikowanych materiałów odniesienia CRM, a dokładność tych metod powinna być potwierdzona drugą metodą analityczną. Aktualnie związki niobu o wysokiej czystości nie są dostępne w handlu ale mogą zostać otrzymane w trakcie oczyszczania niobu od domieszek tantalu opracowaną w pracy metodą. Stwierdzono, że do kontroli analitycznej zawartości tantalu w niobie i jego związkach stosunkowo duże zastosowanie znalazła metoda optycznej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-OES). Dzięki korzystnym warunkom wzbudzenia, jakie daje plazma oraz zaletom (wysoka selektywność, stosunkowo duża rozdzielczość, szeroki zakres liniowości, niskie granice wykrywalności, szybkość analizy) powinna umożliwić oznaczanie tantalu w próbkach niobowych na stosunkowo niskim poziomie $\geq 10^{-3}\%$ Ta.

W rozdziale 2 omówiono surowce mineralne niobu i tantalu, właściwości chemiczne niobu i tantalu, związki koordynacyjne niobu(V) i tantalu(V) oraz zastosowanie niobu i tantalu i ich związków w przemyśle i współczesnej technice. Minerale niobu można podzielić na tantaloniobiany (kolumbit, tantalit), tytanotantaloniobiany (ilmenorutyl, łoparyt, pirochlor, mikrolit) oraz tytanotantaloniobiany zawierające uran (fergusonit, aeschynit samarskit). Surowcami mineralnymi z których odzyskuje się na skalę przemysłową koncentrat niobowo-tantalowy lub tantalowo-niobowy są kolumbity i tantality. Ponadto związki niobu można otrzymać w wyniku przerobu ferroniobu (stosowanego do polepszania właściwości stali), a związki kobaltu, wolframu oraz koncentraty niobowo-tantalowe w wyniku przerobu mieszanin węglików o składzie TiCWCNbCTaC zawierających kobalt stosowanych ze względu na dużą twardość do wyrobu narzędzi do obróbki.



Ponadto omówiono tworzenie się związków koordynacyjnych niobu(V) i tantal(V) z fluorkami oraz szczawianami, które mają duże zastosowanie w rozdzielaniu bliźniaczej pary pierwiastków Ta(V) i Nb(V). Rozdział ten kończą informacje na temat zastosowań przemysłowych niobu i tantal(V). Niob jest istotnym składnikiem niskostopowych stali o wysokiej wytrzymałości (stale typu HSLA). Stopy niobu z wieloma metalami są nadprzewodnikami charakteryzującymi się wysokimi temperaturami krytycznymi. Z metalicznego niobu z pewnymi dodatkami tworzy się klamry i inne elementy służące do łączenia złamanych kości i wypełnienia ubytków kostnych. Niob stosowany jest do produkcji elektrod spawalniczych, a także jako pochłaniacz (getter) gazów w lampach elektronowych. Wchodzi w skład silnych nadprzewodzących magnesów. Wykazano, że dodatek niobu do stali zwiększa jej odporność na korozję oraz działanie wysokiej temperatury. Do stali dodaje się najczęściej ferroniob, który powstaje w trakcie otrzymywania niobu i zawiera 60-70% tego pierwiastka. Stal domieszkowana niobem znalazła zastosowanie do produkcji reaktorów jądrowych, a jego stopy z Al i Sn mają właściwości nadprzewodnikowe. Niob i jego związki stosuje się także do produkcji stopów z pamięcią kształtu SMA należących do grupy tzw. materiałów inteligentnych np. Ti-Nb-Al, U-Nb, Ti-Nb, soczewek optycznych i materiałów optoelektronicznych m.in. światłowodów, interferometrów i detektorów podczerwieni, implantów medycznych oraz wyrobów jubilerskich. Głównym zastosowaniem tantal(V) jest produkcja kondensatorów oraz specjalistycznych stopów na narzędzia skrawające, implanty oraz części samolotów. Ze względu na wysoką temperaturę topnienia stosowany jest do produkcji pancerzy



pojazdów opancerzonych i powłok obiektów kosmicznych. Tantal charakteryzuje się dużą odpornością na działanie tkanek i płynów ustrojowych, dlatego z niego otrzymuje się narzędzia chirurgiczne i implanty. Pierwiastek ten i niektóre jego związki stosowane są do wyrobu diod półprzewodnikowych (TaSiGaAs), a także innych materiałów mikroelektronicznych np. półprzewodnikowych warstw amorficznych. Ta_2O_5 dodawany jest do szkieł optycznych i warstw elektroluminescencyjnych. W rozdziale 3 przedstawiono rodzaje zanieczyszczeń i ich wpływ na jakość niobu i jego związków. Zaawansowane technologie wymagają stosowania niobu o czystości co najmniej 99.5%. W wykorzystywanych materiałach niobowych występuje zawsze tantal oraz m.in. takie pierwiastki jak np. Ti, W, Zr, HF, Mo, itp. Jak wynika z danych literaturowych w surowcach niobowych stosowanych w przemyśle elektronicznym i jądrowym (stale specjalne produkowane na bazie materiałów niobowych stosowane są jako tworzywa konstrukcyjne reaktorów jądrowych) zawartość zanieczyszczeń jest bardzo istotna, gdyż determinuje jakość, funkcjonalność otrzymanych urządzeń elektronicznych oraz tworzyw konstrukcyjnych.

Kolejny rozdział 4 poświęcony jest oznaczeniu tantalu(V) w niobie i związkach niobu(V). Do oznaczenia tantalu(V) w różnych matrycach niobowych stosowano spektrofotometrię UV-Vis, fluorescencję rentgenowską XRF, fluorymetrię, spektrografię, optyczną spektrometrię emisyjną ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej ICP-OES, spektrometrię mas z jonizacją w plazmie sprzężonej indukcyjnie ICP-MS oraz neutronową analizę aktywacyjną NAA. Z w/w metod jedynie ICP-OES, ICP-MS oraz NAA są stosowane do oznaczania śladowych ilości tantalu w różnych materiałach



niobowych. Wykazano, że do celów kontroli zawartości tantalu w niobie i jego związkach duże zastosowanie ma ICP-OES. Dzięki korzystnym warunkom wzbudzenia jakie daje plazma ICP oraz wysokiej selektywności i rozdzielczości, szerokiemu zakresowi liniowości oraz niskim granicom wykrywalności pozwala na oznaczanie tantalu w materiałach niobowych na stosunkowo niskim poziomie $\geq 10^3$ % Ta. Metodą ICP-OES oznaczano Ta m.in. w metalicznym niobie, metalicznym niobie o wysokiej czystości, stopach niobu, materiałach ceramicznych zawierających Nb i U, węgliku niobu oraz tlenku niobu(V). Materiały te analizowano w postaci roztworów zawierających niob(V), najczęściej w kwasie azotowym (V) i fluorowodorowym lub w kwasie azotowym(V) i kwasie siarkowym(VI) z dodatkiem H_2O_2 . Stwierdzono, że najniższa zawartość Ta w analizowanych materiałach rzadko była mniejsza niż 50ppm, co miało miejsce w przypadku jego wstępnego wydzielenia z matrycy niobowej. Metoda ta cechuje się dobrymi współczynnikami odzysku (94-106%) oraz dobrą powtarzalnością ($1.0\% < RSD < 7.3\%$). W metodzie ICP-MS plazma wzbudzona indukcyjnie jest wykorzystywana jako efektywne źródło jonów. Wytworzone w plazmie jony są transportowane do spektrometru mas, gdzie formowana wiązka jonów jest kierowana do analizatora masy. Analizator masy rozdziela jony ze względu na stosunek ich masy do ładunku. Jony kierowane są do detektora, który zamienia w sposób ilościowy sygnał w postaci prądu jonowego na sygnał elektryczny, rejestrowany za pomocą komputera w postaci widma stosunku masy do ładunku. Wykazano, że nowoczesne metody ICP-MS charakteryzuje wysoka czułość pozwalająca na oznaczanie bezpośrednio 9 pg Ta/ml, a podczas elektrotermicznego odparowania wspomaganego fluorowaniem nawet 0.026-1.1pg Ta. Metody te stosowano do oznaczenia 370



ppm Ta w metalicznym niobie, 4.5ppm Ta w Nb_2O_5 oraz 490 ppm Ta w $Nb(OC_2H_5)_5$, przy czym ilość próbki wystarczająca do oznaczania Ta w Nb_2O_5 za pomocą FETV-ICP-MS to 0.002 mg Nb_2O_5 . Rozdział ten kończą informacje dotyczące oznaczania tantalum w niobie za pomocą neutronowej analizy aktywacyjnej. NAA jest techniką niedestrukcyjną charakteryzującą się najwyższą jakością metrologiczną i może być wykorzystywana do kontroli poprawności wyników analizy otrzymanych innymi technikami, z tego też względu jest m.in. wykorzystywana do certyfikacji materiałów odniesienia. Niedogodnością tej metody jest wysoka cena analiz oraz niewielka jej dostępność. Metodami NAA oznaczano tantal w metalicznym niobie, stopach niobu oraz związkach niobu. Wykazano, że najniższe zawartości tantal (< 1ppm) oznaczono po wstępnym rozdzielaniu ekstrakcyjnym za pomocą chlorku tetrafenyloarseniowego w $CHCl_3$. Podsumowując z trzech przedstawionych metod oznaczania tantalum w niobie i jego związkach duże zastosowanie ma ICP-OES. Metoda ta powinna umożliwić dzięki wzbudzeniu plazmowemu oznaczanie tantalum w trudno wzbudzalnych materiałach niobowych na poziomie $10^{-4}\%$ bezpośrednio po uwzględnieniu wpływu matrycy niobowej lub po wstępnym rozdzielaniu obu pierwiastków.

W rozdziale 5 kończącym część literaturową rozprawy przedstawiono metody oczyszczania niobu(V) od tantalum(V). Do rozdzielania bliźniaczej pary Nb(V)-Ta(V) stosowano szereg metod takich jak: frakcjonowana krystalizacja, destylacja, metody strąceniowe, jonowymienne oraz ekstrakcyjne. Z metod tych aktualnie są stosowane destylacja, wymiana jonowa i ekstrakcja. Obecnie na skalę przemysłową stosuje się chlorowanie ferroniobu za pomocą stopionego NaCl zawierającego $FeCl_3$. W wyniku reakcji w temperaturze 773-873K tworzy



się NaFeCl_4 , lotne chlorki tantalu i krzemu, które są usuwane z kąpieli solnej a powstające NbCl_5 , TaCl_5 i WOCl_4 o zbliżonych temperaturach wrzenia są rozdzielane na kolumnie destylacyjnej. Stwierdzono, że w ten sposób można otrzymać NbCl_5 zawierający < 5 ppm Ta oraz 1-3 ppm innych zanieczyszczeń metalicznych. W artykule przeglądowym pt., „Metody jonowymienne w rozdzielaniu niobu i tantalu” będącym częścią rozprawy doktorskiej (P1) omówiono rozdzielanie anionowych kompleksów fluorkowych lub szczawianowych Nb(V) i Ta(V) na anionitach różnego typu. Wykazano, że sorpcja jonów metali tworzących anionowe kompleksy fluorkowe maleje (z wyjątkiem niobu(V)) wraz ze wzrostem stężenia kwasu fluorowodorowego. Rozdzielanie mieszaniny Nb(V), Ta(V), Fe(III) i Ti(IV) uzyskano również w wyniku ich adsorpcji z roztworów kwasu fluorowodorowego na anionicie, a następnie poprzez desorpcję za pomocą optymalnych eluentów, którymi okazały się roztwory $1\text{M HCl} + 0.05\text{M HF}$ dla Fe(III) i 90% Nb(V), 3 HCl dla Ti(IV), pozostałości Nb(V) i 5-7% Ta(V) oraz $9\text{M HCl} + 0.05\text{ HF}$ dla Ta(V). Całkowitą desorpcję Ta(V) z anionitu uzyskano za pomocą roztworu $5\text{-}6\text{M HCl} + 0.5\text{M HF}$. Stosując tą metodę otrzymano Nb_2O_5 zawierający 0.002% TiO_2 i 0.05% Nb_2O_5 . Interesujące wyniki badań uzyskano również prowadząc sorpcję Nb(V) i Ta(V) oraz wybranych jonów metali z roztworów kwasu fluorowodorowego z dodatkiem innych kwasów lub soli. Stwierdzono, że dodatek kwasu trioksoborowego do roztworu HF zmniejsza stężenie jonów fluorkowych ze względu na tworzenie się kwasu tetrafluoroborowego. Pozwala to na kontrolę stosunku powstających fluorkowych kompleksów metali, co można wykorzystać do zwiększenia efektywności ich separacji. Wyznaczono współczynniki podziału (K_d) dla 18 jonów metali ciężkich na anionicie z roztworów $\text{H}_3\text{BO}_3 +$



HF w obecności takich anionów jak Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} i ClO_4^- . Wykazano, że ich obecność ma wpływ w wartości K_d , które rosną ze wzrostem stężenia HF w układzie $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{HF}$. Kompleksowe badania nad rozdzielaniem mieszaniny Nb(V), Ta(V), Pa(V), Zr(IV) i Hf(IV) na anionicie w roztworach HF z dodatkiem jonów SCN^- wykazały, że zastosowanie dodatkowego liganda może poprawić rozdzielanie tych pierwiastków. W układzie zawierającym jony F^- i SCN^- adsorpcja Zr(IV), Hf(IV), Nb(V) i Pa(V) na anionicie silnie maleje wraz ze wzrostem stężenia tiocyjanianu, podczas gdy adsorpcja Ta(V) jest niezależna od jego stężenia, co wskazuje na tworzenie związku koordynacyjnego tantalu $(\text{Ta}(\text{SCN})_6)^-$. Sorpcję Zr(IV), Nb(V), Ta(V) i Pa(V) na anionicie Dowex 1x8 określono zarówno w różnych wodnych mieszaninach HCl + HF jak i w analogicznych mieszaninach zawierających rozpuszczalniki organiczne. Separację Ti(IV) i Ta(V) od Nb(V) osiągnięto na anionitach z mieszaniny 96% etanolu i 11.5 M HCl (o stosunku 4: 6). Roztwór 0.5 g próbki w 25 ml HCl rozcieńczono 25 krotnie mieszaniną EtOH + HCl i przepuszczono przez złożę anionitu. Stwierdzono, że Nb(V) sorbował się na anionicie a Ti(IV) i Ta(V) przechodziły do eluatu. Zasorbowany na anionicie Nb(V) eluowano 100-50 ml 0.5 H_2SO_4 , 40% EtOH i 0.5M H_2O_2 z szybkością 15-20 ml/min. Stwierdzono, że w ten sposób można oznaczyć ≥ 0.01 -0.001% Nb w chlorkach Ta(V) i Ti(IV) z błędem względnym wynoszącym $\pm 12\%$. Jako substytuty silnie toksycznego HF do rozdzielania Nb(V) i Ta(V) na anionicie stosowano H_2SO_4 , $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ oraz $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Obiecujące wyniki separacji tych pierwiastków uzyskano w środowiskach kwasu szczawowego z dodatkiem kwasu chlorowodorowego. Proces rozdzielania korzystnie wspomaga obecność H_2O_2 , który zwiększa współczynnik separacji oraz stabilizuje kompleksy w roztworze. Duże znaczenie



w procesie rozdzielania pary Nb(V)-Ta(V) ma ekstrakcja rozpuszczalnikowa. W cyklu artykułów stanowiących rozprawę doktorską znajduje się praca przeglądowa pt. „Przegląd metod ekstrakcyjnego oddzielania tantalu od niobu” (P4). Do oddzielania tantalu(V) od niobu(V) stosowano m.in. następujące ekstrahenty: ketony (keton metyloizobutylowy – MIBK, keton diizobutylowy – DIBK), związki fosforoorganiczne (fosforan tributylu – TBP, tlenek trioktylofosfiny – TOPO, kwas di(2-etyloheksylo)fosforowy – HDEHP, fosfonian dibutylowy, fosfonian metylo-diizoamylowy), wielkocząsteczkowe aminy (tri-n-oktyloamina – TOA, chlorek metylotrioktyloamoniowy – Aliquat 336), alkohole (2-oktanol, pentanol), alifatyczne kwasy karboksylowe C₇-C₉, kwasy naftenowe, estry (ester kwasu 5-hydroksy -1-arylo-4-pyridono- 2-karboksylowy), etery (eter dietylowy) oraz sulfotlenki rozpuszczone w różnych rozpuszczalnikach. Fazą wodną były m.in. HF, HCl, H₂SO₄, HF + HNO₃, HF + H₃PO₄, HF + HCl, HF + H₂SO₄, kwas szczawiowy, kwas winowy oraz tiocyjaniany.

W artykule przedstawiono kilkadziesiąt przykładów rozdzielania pary Nb(V) – Ta(V) za pomocą ekstrahentów różnego typu. Spośród wielu ekstrahentów tylko keton metyloizobutylowy i fosforan tributylu znalazły zastosowanie przemysłowe do wydzielania i rozdzielania Nb(V) i Ta(V) z roztworów HF w obecności H₂SO₄ lub HCl. W wydzielaniu i rozdzielaniu Nb(V) –Ta(V) z roztworów fluorkowych najczęściej stosowanym ekstrahentem ze względu na wysoką selektywność w stosunku do Nb(V) i Ta(V), niską gęstość i lepkość jest keton metyloizobutylowy. Wykazano, że w roztworach kwasu fluorowodorowego najbardziej efektywną separację w/w pary pierwiastków uzyskuje się gdy stężenie wolnego HF jest minimalne.



Stwierdzono, że niski procent ekstrakcji niobu(V) w tych warunkach wynika z hydrolizy H_2NbF_7 do H_2NbOF_5 , który nie jest ekstrahowany przez MIBK. Wykazano również, że wpływ dodatku H_2SO_4 lub HNO_3 do roztworu kwasu fluorowodorowego zwiększa selektywność ekstrakcji. Fosforan tributylu jest ekstrahentem zasadowym (zasada Lewisa) będącym estrem kwasu fosforowego. Za tworzenie związków koordynacyjnych z TBP odpowiedzialny jest fosforylowy atom tlenu posiadający dwie wolne pary elektronowe. Dzięki temu może on w reakcji dehydratacji zastępować cząsteczki wody w hydratách soli nieorganicznych, tworząc w ten sposób lipofilowe addukty lub solwaty. TBP znajduje szerokie zastosowanie przemysłowe m.in. do wydzielania azotanu uranylu (Projekt Manhattan), przerobu zużytego paliwa jądrowego w procesie PUREX, rozdzielania jonów pierwiastków ziem rzadkich oraz bliźniaczej pary Zr(IV)–Hf(IV). Stwierdzono, że wydajność ekstrakcji fluoroniobianów i fluorotantalánów za pomocą TBP w układach zawierających kwas fluorowodorowy jest funkcją ich stężenia oraz stężeń HF i TBP a także stosunku objętości faz A/O. Wykazano, że wydajność ekstrakcji Ta(V) malała ze wzrostem stężenia HF przy stałym stężeniu TBP oraz obniżała się wraz ze spadkiem stężenia TBP przy stałym stężeniu HF. Wysoki współczynnik separacji tej pary pierwiastków uzyskano w przypadku stężenia HF wynoszącego $<3\text{M}$. Wydzielając Nb(V) i Ta(V) z układu HF + H_2SO_4 za pomocą TBP wykazano, że wydajność ekstrakcji Ta(V) rośnie ze wzrostem stężenia H_2SO_4 przy stałym stężeniu HF, ale maleje ze wzrostem stężenia HF przy stałym stężeniu H_2SO_4 oraz zmniejsza się wraz z obniżeniem stężenia TBP. W przypadku Nb(V) wydajność ekstrakcji rosła ze wzrostem stężenia obu kwasów i TBP. Wysokie wartości współczynników separacji pary Nb(V)–Ta(V)



otrzymano w warunkach niskiego stężenia mieszaniny HF + H₂SO₄. Pomimo faktu, że stosowanie toksycznych fluorków a zwłaszcza kwasu fluorowodorowego generuje duże zanieczyszczenia środowiska, zwiększa koszty operacji oraz jest uciążliwe (wymaga stosowania odpornych na korozję naczyń i aparatów oraz szczególnych względów bezpieczeństwa) to obecnie bardzo trudno otrzymać czysty niob(V) lub tantal(V) metodami ekstrakcyjnymi w środowiskach nie-fluorkowych. Z tego też względu prowadzone są badania nad przydatnością nowych ekstrahentów do wydzielania i rozdzielania niobu(V) i tantalu(V) w środowiskach niezawierających jonów fluorkowych. Rozdział ten kończą informacje na temat przydatności chromatografii ekstrakcyjnej w układzie faz odwróconych – RPEC do rozdzielania pary Nb(V)-Ta(V). Nośnikiem fazy stacjonarnej może być żel krzemionkowy, ziemia okrzemkowa, szkła porowate, sproszkowana celuloza, węgiel aktywny, lub polimery, takie jak politrifluorochloroetylen (PTFCE), politetrafluoroetylen (PTFE), kopolimer chlorku winylu i octanu winylu (VC/VAC), usieciowane kopolimery styrenu z diwinylobenzenem, polimery akrylanowe usieciowane DVB, pianki poliuretanowe i inne. Dostępne w handlu żywice impregnowane ekstrahentami lub tzw. stałe ekstrahenty (np. Lewatit OC-1026, Lewatit Cyanex 272) otrzymane w wyniku wprowadzenia ekstrahenta na etapie syntezy porowatego szkieletu, znalazły szerokie zastosowanie zarówno do wydzielania, jak i rozdzielania jonów metali metodami RPEC lub ekstrakcji membranowej. Selektywność ekstrakcyjnego wydzielania jonów metali za pomocą impregnatów można dodatkowo zwiększyć przez dodanie do fazy wodnej odpowiednich odczynników kompleksujących. W rozdziale tym podano liczne przykłady wydzielania i rozdzielania pary Nb(V) – Ta(V) oraz ich oczyszczania



od domieszek innych jonów metali na wielu impregnatkach za pomocą różnych eluentów. Na szczególne podkreślenie zasługuje artykuł dotyczący oddzielania śladowych ilości tantalu(V) od 100-500mg Nb₂O₅ – w 1M HF + 4M H₂SO₄ na kolumnie zawierającej piankę poliuretanową. Niob(V) eluowano mieszaniną 1M HF + 4M H₂SO₄, a tantal(V) acetonem. Wartości współczynników odzysku wynosiły odpowiednio: 99,6% dla Nb(V) i 99,9% dla Ta(V) a współczynniki rozdzielania >10⁵.

Podsumowując można stwierdzić, że tzw. część teoretyczna stanowi dobrze przemyślaną analizę danych literaturowych. Ta część rozprawy ma dużą wartość jako materiał źródłowy, ponadto dobrze uzasadnia celowość podjętych badań eksperymentalnych.

Metodyka badań przedstawionych w części eksperymentalnej jest dokładnie opisana pod względem merytorycznym i nie budzi najmniejszych zastrzeżeń. Doktorantka zgromadziła bardzo duży materiał eksperymentalny. Opracowano następujące procedury analityczne stosowane w badaniach: procedurę przygotowania próbek do oznaczania tantalu techniką ICP-OES (przeprowadzenie związków niobu do roztworu, strącanie kwasów niobowych/tantalowych Nb₂O₅ (Ta₂O₅xH₂O), otrzymanie rozpuszczalnych kompleksów Nb(V) (Ta(V)), procedurę przygotowania roztworów modelowych o rosnącym stosunku wagowym Nb(V): Ta(V), procedurę ekstrakcji ketonem metyloizobutylowym, procedurę re-ekstrakcji roztworem szczawianu amonu, procedurę chromatografii ekstrakcyjnej w układzie odwróconych faz (metoda statyczna) i procedurę chromatografii ekstrakcyjnej w układzie odwróconych faz (metoda dynamiczna).



W artykule 2 (P2) przedstawiono rezultaty opracowania metody oznaczania małych zawartości tantalu w niobie i jego związków techniką ICP-OES. Określono wpływ obecności niobu w matrycy na warunki wzbudzenia tantalu w plazmie argonowej ICP. Wykazano, że wzrost stężenia matrycy niobowej we wzbudzonym roztworze zmniejsza względne stężenie sygnału podczas wzbudzenia. W celu eliminacji tego wpływu stosowano metody kalibracji. Na oznaczanie Ta(V) w niobie(V) istotny jest również dobór warunków wzbudzenia i rodzaju matrycy. Ustalono, że intensywność sygnału analitycznego Ta(V) dla roztworów kompleksów szczawianowych niobu(V) wprowadzanych do plazmy za pomocą kwarcowego systemu podawania próbek była porównywalna do sygnału uzyskanego w roztworze wodnym. Sygnał analityczny Ta(V) w roztworach fluorkowych nebulizowanych do plazmy za pomocą teflonowego systemu wprowadzania próbek był kilkakrotnie słabszy. Wykazano dobrą czułość i precyzję kalibracji (<3%) dla dwóch linii emisyjnych tantalu: 263.558 nm i 240.063 nm. Dokładność i precyzję oznaczeń zawartości tantalu dla linii emisyjnych 240.063 nm i 263.558 nm sprawdzono testując odzyski analitu z wzbogaconych próbek niobowych. Stwierdzono, że zawartość tantalu w komercyjnym Nb₂O₅ oznaczona metodą ICP-OES za pomocą dodatku wzorca była dobra i mieściła się w przedziale wartości granicznej odzysku tylko dla linii 240.063 nm. Dlatego linię 240.063 nm wybrano jako linię analityczną do dalszych badań. Wykazano, że odzyski tantalu z niobu 99.8% oraz związków niobu takich jak Nb₂O₅ > 99.9%, NbCl₅ 98.9%, NbF₅ 98% oraz NaNbO₃ były zadawalające w zakresie 94.5 do 102.4%. Opracowaną metodę oznaczania tantalu zweryfikowano za pomocą ICP-MS, którą uznano za metodę referencyjną. Stwierdzono, że względne różnice wyników oznaczania tantalu



uzyskanych dwiema niezależnymi metodami nie przekraczają 14%, a obecność w porównywalnych ilościach w materiałach niobowych takich pierwiastków jak Ti, W, Zr, Hf, Mo, V, Fe, Cr nie wpływa istotnie na rezultaty oznaczania tantalu.

W artykule 3 (P3) opracowano metody ekstrakcji solwentowej do wstępnego zateżenia Ta(V) przed oznaczaniem jego śladowych ilości w niobie i związkach niobu. Wykazano, że opracowana metoda ekstrakcji kompleksów fluorkowych Nb(V) i Ta(V) ketonem metyloizobutylovym i re-ekstrakcji Ta(V) 4% roztworem $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ jest skuteczna w zakresie początkowych stężeń ($10 < m^{\circ}_{\text{Ta}} : m^{\circ}_{\text{Nb}} \leq 1000000$, pod warunkiem monitorowania stężenia HF w układzie. Stwierdzono, że w optymalnych warunkach kwasowości metoda pozwala uzyskać bardzo wysokie odzyski tantalu do fazy szczawianowej (z wyjątkiem przypadku $m^{\circ}_{\text{Nb}} : m^{\circ}_{\text{Ta}} = 1000000:1$). Uzyskane wyniki wskazują na możliwości otrzymywania w/w metodą preparatów niobu(V) zawierających nawet $< 1\text{ppm Ta}$. Część eksperymentalną rozprawy doktorskiej kończy artykuł 5 (P5) poświęcony zastosowaniu wybranych sorbentów impregnowanych rozpuszczalnikiem do celów separacji tantalu(V) od niobu(V) przy użyciu kolumn ze złożem stałym. Do badań statycznych wybrano następujące materiały sorpcyjne: węgle aktywne (C-1, C-2), karbonizowane wyciąki owocowe (C3-C4) silnie zasadowy anionit- Biorad AG1 x 8 Cl⁻ (S1), silnie kwaśny kationit Amberlite IR 120 Na⁺ (S2), bentonit S3, wymiennicz celulozowy DEAE 52 zawierający grupy dietyloaminoetylowe (S4) oraz piankę poliuretanową (S5), których powierzchnię impregnowano MIBK. Wybrane materiały (węgle aktywne) przed sorpcją MIBK scharakteryzowano za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej. Na podstawie otrzymanych mikrografii SEM, jako najlepsze nośniki MIBK wybrano węgle aktywne C1 i C2 charakteryzujące się



dobrze rozwiniętą powierzchnią właściwą i strukturą makroporowatą w odróżnieniu od węgla C3 (karbonizowane wytloki z czarnej porzeczeki) i C4 (karbonizowane wytloki z aronii). W przypadku wszystkich impregnowanych sorbentów wyznaczono procent ekstrakcji %E oraz współczynnik separacji (SF) w warunkach statycznych z roztworu zawierającego ich fluorkowe kompleksy. Najlepsze rezultaty separacji tantalu(V) od niobu(V) uzyskano dla modyfikowanych MIBK węgla aktywnych C1-C2 ($E_{Ta} > 97\%$), pianek poliuretanowych ($E_{Ta} = 95\%$) oraz zwęglonych wytlóków owocowych C3-C4 ($E_{Ta} > 80\%$). Niob(V) w odróżnieniu od tantalu(V) nie był zatrzymywany przez stosowane materiały węglowe oraz PUR ($E_{Nb} \sim 0$). Najwyższą skutecznością usuwania niobu(V) charakteryzował się bentonit impregnowany MIBK ($E_{Nb} = 74\%$) oraz silnie zasadowy anionit modyfikowany MIBK ($E_{Nb} = 41\%$). Najwyższe współczynniki separacji Ta(V) od Nb(V) w warunkach statycznych uzyskano dla węgla aktywnych C1 i C2 ($SF > 2123$). Dlatego do badań separacji pary Ta(V)-Nb(V) w warunkach dynamicznych wybrano węgiel aktywny o większym uziarnieniu C1. Otrzymane krzywe przebiecia jonów tantalu(V) świadczyły o wysokim powinowactwie kompleksów fluorkowych tantalu do węgla aktywnego. Najbardziej korzystnym rezultatem badań było otrzymanie 70 cm³ roztworu kompleksów fluorkowych niobu(V) o bardzo niskiej zawartości tantalu 0.027 ppm (w/p na Nb), z wydajnością 88.4% niobu(V) i współczynnikiem oczyszczania równym 35037 z roztworu o zawartości 946 ppm Ta(V) w odniesieniu do Nb(V). Stwierdzono, że za pomocą 5 stopniowej desorpcji tantalu(V) z węgla impregnowanego MIBK odzyskano około 50% tantalu. Dlatego skutecznym rozwiązaniem jest wypalenie węgla w temp. 873K i odzysk tantalu z pozostałości. Opracowana w rozprawie tania metoda



chromatograficzna otrzymywania związków niobu o wysokim stopniu czystości pozwoli na uruchomienie produkcji deficytowych w kraju wzorców niobowych.

Rozprawę doktorską mgr inż. Magdaleny Turkowskiej należy ocenić pod kątem zawartych w niej rezultatów badań jako źródło eksperymentalnych danych, które wraz z przedstawioną interpretacją przyczynią się do dalszego rozwoju metod otrzymywania związków niobu o wysokim stopniu czystości oraz analityki śladowych ilości tantalu w matrycach niobowych. Na podkreślenie zasługuje fakt, że Doktorantka w pełni opanowała szereg nowoczesnych technik instrumentalnych i otrzymała nowe wyniki istotne zarówno z poznawczego jak i przede wszystkim aplikacyjnego punktu widzenia. Reasumując przedstawiona do oceny rozprawa doktorska spełnia wymogi stawiane przez art. 179 ustawy z dnia 3 lipca 2018 roku oraz przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2018 r. z dnia 30 sierpnia 2018 r. art. 2019).

Biorąc powyższe pod uwagę stawiam Wniosek Radzie Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Śląskiej o dopuszczenie Pani mgr inż. Magdaleny Turkowskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie w przekonaniu o wysokiej wartości merytorycznej rozprawy opartej o 5 artykułów w czasopismach z listy filadelfijskiej o sumarycznym IF=14.816 (ilość punktów MEiN=450) zawierającej istotne elementy nowości naukowej oraz aktywnym udziale w realizacji trzynastu projektów naukowo-badawczych wnioskuję o Jej wyróżnienie stosowną nagrodą.

Z. Hubicki

Lublin 31.07.2023

Prof. dr hab. Zbigniew Hubicki

