

ZJAWISKA MIĘDZYFAZOWE – 80 LAT BADAŃ CZEŚĆ I – ADSORPCJA I CHROMATOGRRAFIA CIECZOWA

INTERFACIAL PHENOMENA – 80 YEARS OF STUDIES PART I. ADSORPTION AND LIQUID CHROMATOGRAPHY

**Anna Deryło-Marczewska*, Irena Malinowska, Jacek
Goworek**

*Institut Nauk Chemicznych, Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej
w Lublinie, pl. Marii Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin
e-mail: anna.derylo-marczewska@mail.umcs.pl

Abstract

Wprowadzenie

1. Adsorpcja

1.1. Adsorpcja z roztworów nieelektrolitów

1.1. Adsorpcja z roztworów rozcieńczonych

1.1. Metody charakteryzowania porowatości materiałów

1.1. Syntezy materiałów

2. Chromatografia cieczowa

2.1. Chromatografia cieczowa - badania podstawowe

2.2. Optymalizacja układów chromatograficznych z dwu i trójskładnikowymi fazami ruchomymi

2.3. Badania nad wpływem prowadzenia procesu chromatograficznego na sprawność, rozdzielczość i selektywność układów chromatograficznych oraz na oddziaływanie w układzie chromatograficznym

2.4. Zastosowanie chromatografii cieczowej w badaniach biomedycznych

Uwagi końcowe

Piśmiennictwo cytowane

Prof. dr hab. Anna Deryło-Marczewska Research interests: synthesis and characterization of silica and carbonaceous materials of well-organized structure, various types of composites, nanomaterials; processes of physical adsorption from liquid phases on heterogeneous solid surfaces, the studies of adsorption equilibrium and kinetics, adsorption from single- and multicomponent systems. Coordinator of the research project “Nanostructured Biocompatible/Bioactive Materials” (NanoBioMat) (FP-7-PEOPLE-2013-IRSES) (2014-2017). Coordinator of the educational project “English Courses for Materials Chemistry” (FSS) (2009-2011). Coordinator (for the Faculty of Chemistry) of the infrastructural project „Development and modernization of the education-research base of priority courses of MCSU” (POiŚ 2007-2013) (2012-2015). Supervisor of 6 doctoral thesis. 140 scientific articles published in journals and publishing series indexed in Web of Science/JCR, 72 other articles, 3 chapters in monographs in English, 3 chapters in monographs in Polish, 206 presentations (international conferences) and 149 presentations (Polish conferences). Vice-Dean for Research and Cooperation with Industry of the Faculty of Chemistry, Maria Curie-Skłodowska University in Lublin (2008-2016). Dean of the Faculty of Chemistry (2016-2024).

Prof. dr hab. Jacek Goworek Born 12 April 1949 in Chełm, Poland. Main research interest concerned adsorption from gas and liquid phase, liquid chromatography, positronium annihilation spectroscopy, thermal analysis, preparation of composite materials, structural characterization of solids. From 1993 until 2005 Vice- Dean of Faculty of Chemistry of Maria Curie Skłodowska University for research and international cooperation. Since 1997 up to 2001 head of Department of Adsorption and Planar chromatography, and from 2001 until 2019 head of Department of Adsorption. Since 1998 Professor of Chemistry. Published over two hundred fifty papers in international journals, chapters in monographs and communications in conference materials. Supervisor of 6 doctoral thesis. Member of International Adsorption Society and American Nano Society. Currently retired.



<https://orcid.org/0000-0003-0208-1257>

Prof. dr. Irena Malinowska - graduate of the Faculty of Chemistry, Maria Curie-Skłodowska University, Lublin. Professional path - associated with the Faculty of Chemistry of Maria Curie-Skłodowska University and currently with the Institute of Chemical Sciences of Maria Curie-Skłodowska University. Scientific interests - liquid chromatography:

- application as an analytical method
- application of biomimetic chromatographic systems in predicting biological activity of compounds
- study of the influence of external fields - magnetic and electrostatic on the interactions in electro- and magnetochromatographic systems and on the retention, efficiency, resolution of chromatographic systems.

Author of 103 publications, 7 chapters in monographs and co-author of 2 books on liquid chromatography. Supervisor of 5 doctoral theses. Head of the Department of Planar Chromatography from 2006 to 2019.



<https://orcid.org/0000-0002-7495-3969>

ABSTRACT

The paper presents the development of research on adsorption processes and thin-layer chromatography in the Department of Physical Chemistry of Maria Curie-Skłodowska University. The studies on chromatography and adsorption were initiated by prof. Andrzej Waksmundzki and his student prof. Jarosław Ościk at the turn of the 1940s and 1950s. Experimental studies in the area of adsorption included adsorption systems such as adsorbent – solutions of non-electrolytes in the entire concentration range, adsorbent – single- and multi-component diluted solutions, and measurements of adsorption equilibrium and kinetics. Methods for the synthesis and modification of various types of materials (silicas, carbons, clays, polymers, composites, nanomaterials) and methods for characterizing the structural and surface properties of adsorbents were developed, and a very effective method for measuring adsorption kinetics was developed. Experimental adsorption data, isotherms and concentration profiles, were analysed using various models and equations.

Keywords: adsorption from liquid phase, adsorption from gases, adsorption equilibria, adsorption kinetics, materials characterization, liquid chromatography

Słowa kluczowe: adsorpcja z fazy ciekłej, adsorpcja gazów, równowaga adsorpcji, kinetyka adsorpcji, charakterystyka materiałów, chromatografia cieczowa

WPROWADZENIE

Katedra Chemii Fizycznej, pod kierownictwem prof. dr hab. Andrzeja Waksmundzkiego, rozpoczęła działalność już w 1944 r., jako jedna z 4 katedr wchodzących w skład Sekcji Chemii na Wydziale Przyrodniczym Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie. W ramach wprowadzanych w 1970 r. zmian struktury jednostek szkolnictwa wyższego Katedra została przemianowana w Zakład Chemii Fizycznej. Przez 35 lat badaniami i dydaktyką w tych jednostkach kierował profesor Andrzej Waksmundzki. W ciągu 80 lat istnienia Katedra/Zakład Chemii Fizycznej przechodziły wiele zmian. Ich potencjał naukowy był tak duży, że wydzielilo się z nich kilka samodzielnie funkcjonujących jednostek. Następcami prof. Waksmundzkiego w Zakładzie Chemii Fizycznej byli kolejno profesorowie Jarosław Ościk, Emilian Chibowski, Lucyna Hołysz. Po reorganizacji w 2019 roku Zakład Chemii Fizycznej podzielił się na Katedrę Zjawisk Międzyfazowych kierowaną przez prof. dr hab. Annę Zdziennicką oraz Katedrę Chemii Fizycznej, kierowaną przez prof. dr hab. Annę Deryło-Marczewską (obecnie dr hab. Elżbietę Grządkę, prof. UMCS). W skład nowej Katedry Chemii Fizycznej weszły Zakład Adsorpcji (kierowany przez prof. dr hab. Jacka Goworka), Zakład Fizykochemii Powierzchni Ciała Stałego (kierowany przez prof. dr hab. Annę Deryło-Marczewską) i Zakład Chromatografii Planarnej (kierowany przez prof. dr hab. Irenę Malinowską).

W Katedrze, a później w Zakładzie Chemii Fizycznej prof. dr hab. Andrzej Waksmundzki zainicjował pionierskie w Polsce badania nad technikami chromatograficznymi. Objęły one chromatografię gazową, wysokosprawną chromatografię cieczową oraz chromatografię planarną. Jednocześnie, ze względu na konieczność analizy mechanizmów procesów chromatograficznych, podjęto też badania nad zjawiskami adsorpcji na różnych granicach fazowych, w tym szczególnie ciało stałe/ciecz i ciało stałe/gaz. Tematykę tą przez wiele lat rozszerzał prof. dr hab. Jarosław Ościk, a następnie Jego uczniowie, profesorowie Jacek Goworek i Anna Deryło-Marczewska. Kierując swoimi zespołami prowadzili równocześnie część wspólnych badań. W obu grupach naukowych, przy współpracy ze specjalistami z zakresu chemii teoretycznej, realizowano część eksperymentalną i analizę teoretyczną procesów adsorpcyjnych w różnych układach: dwu- i wieloskładnikowe roztwory nieelektrolitów w całym zakresie stężeń/ciała stałe oraz jedno- i wieloskładnikowe roztwory rozcieńczone/ciała stałe. Doświadczalnie mierzono i analizowano, przy zastosowaniu prostych równań i modeli teoretycznych, równowagowe i kinetyczne dane adsorpcji. Część prowadzonych badań dotyczyła też adsorpcji z fazy gazowej na ciałach stałych. Ważny nurt badań obejmował syntezę, modyfikacje i charakteryzowanie właściwości strukturalnych oraz powierzchniowych materiałów porowatych.

1. ADSORPCJA

1.1. ADSORPCJA Z ROZTWORÓW NIEELEKTROLITÓW

Problematyka badań prowadzonych w zespołach naukowych prof. dr hab. Jarosława Ościka i prof. dr hab. Jacka Goworka oraz prof. dr hab. Anny Deryło-Marczewskiej koncentrowała się wokół zagadnień dotyczących sorpcji na ciałach stałych. Tematyka badawcza była efektem wcześniejszych badań prowadzonych już w latach 50-tych XX wieku przez prof. dr hab. Jarosława Ościka i Jego współpracowników. Profesor Ościk był wielkim autorytetem w zakresie zagadnień związanych z adsorpcją z fazy ciekłej i opisem termodynamicznym sorpcji na ciałach stałych, ze szczególnym naciskiem na układy wieloskładnikowe. Badania te były kontynuowane w późniejszych latach przez profesorów Jacka Goworka i Annę Deryło-Marczewską oraz ich współpracowników. Dotyczyły one początkowo analizy procesu adsorpcji z dwu- i trójskładnikowych roztworów nieelektrolitów.

Jednym z ważniejszych nurtów badań nad adsorpcją z roztworów było wykorzystanie parametrów charakteryzujących adsorpcję z układów prostych do opisu adsorpcji z układów wieloskładnikowych (roztwory nieelektrolitów w całym zakresie stężeń oraz roztwory rozcieńczone związków organicznych). Badania te prowadziła Anna Deryło-Marczewska w ramach przygotowania rozprawy doktorskiej pod kierunkiem prof. dr hab. Mieczysława Jarońca. Dane doświadczalne były analizowane przy wykorzystaniu prostych modeli teoretycznych z uwzględnieniem wpływu różnych czynników na przebieg procesu adsorpcji: energetycznej niejednorodności, różnic w rozmiarach cząsteczkowych oraz tworzenia wielowarstwy adsorpcyjnej. Dla badanych układów doświadczalnych stwierdzono możliwość opisu równowag adsorpcyjnych w układach złożonych za pomocą parametrów charakteryzujących adsorpcję układów prostych [1-3]. Badania nad dwu- i wieloskładnikowymi roztworami nieelektrolitów w całym zakresie stężeń były dalej rozszerzane. Koncentrowały się one między innymi na znalezieniu zależności pomiędzy parametrami różnych równań izoterm adsorpcji. Pozwoliło to na potwierdzenie możliwości efektywnego stosowania różnych równań lub modeli do opisu tych samych danych doświadczalnych, ale w ograniczonym zakresie stężeń/adsorpcji. Ponadto, opierając się na założeniu, że energie adsorpcji wszystkich składników zmieniają się w ten sam uporządkowany sposób niezależnie od typu centrum adsorpcyjnego, przedstawiono ogólną metodę opisu procesu adsorpcji z roztworów wieloskładnikowych. Zaproponowano sposób opisu procesu adsorpcji z roztworów wieloskładnikowych przy uwzględnieniu efektów heterogeniczności oraz asocjacji w fazie objętościowej, który umożliwił przybliżone oszacowanie wielkości stałych asocjacji [4, 5].

Pomiary adsorpcji prowadzono na materiałach krzemionkowych, węglach handlowych i materiałach węglowych własnej produkcji modyfikowanych w różnoraki sposób. Wiele uwagi poświęcano w tamtym czasie modelowaniu składu chemicznego powierzchni węgla i struktury porów poprzez różnorodne modyfikacje pod kątem osiągnięcia jak największej efektywności sorpcji wybranego składnika roztworu. W trakcie badań ustalono ogólne zasady procedur preparatyki selektywnych sorbentów węglowych na drodze obróbki termicznej oraz modyfikowania powierzchni węgla środkami utleniającymi lub redukującymi. Wyniki badań prof. Jacka Goworka, Anny Deryło-Marczewskiej i współpracowników nad adsorpcją z dwu- i trójskładnikowych roztworów nieelektrolitów na sorbentach węglowych zostały opublikowane w kilkudziesięciu pracach w czasopiśmie o światowym zasięgu.

Omawiając ten nurt badań nie sposób nie wspomnieć o cennej współpracy z prof. Mieczysławem Jarońcem z Zakładu Chemii Teoretycznej Wydziału Chemii UMCS, a od roku 1998 profesorem w Kent State University w USA. Bardzo inspirujące były też w tym czasie kontakty naukowe z prof. Peterem Bräuerem i prof. Grit Kalies z Wilhelm Ostwald Institute of Physical and Theoretical Chemistry na Uniwersytecie w Lipsku. Osiągnięcie wielu wartościowych wyników w tym zakresie było też możliwe dzięki owocnej współpracy z wiodącymi ośrodkami badawczymi w kraju o podobnym profilu badawczym. Na szczególne wyróżnienie zasługują wieloletnie kontakty naukowe z prof. Andrzejem Świątkowskim z Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie, prof. Stanisławem Biniakiem z Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu oraz prof. Bronisławem Buczkim z Akademii Górniczo Hutniczej w Krakowie. Oprócz trzech głównych partnerów we wspólnych badaniach, współpraca obejmowała również innych członków zespołów z wymienionych uczelni. W ramach badań nad adsorpcją z roztworów nieelektrolitów na ciałach stałych analizowany był wpływ nieidealności fazy objętościowej oraz energetycznej i strukturalnej heterogeniczności adsorbentów na wielkość nadmiarowej adsorpcji i selektywność; stwierdzono wzrost selektywności adsorpcji dla preferencyjnie adsorbowanego składnika przy adsorpcji w adsorbentach o węższych porach. Dla modyfikowanych chemicznie lub termicznie materiałów węglowych analizowano wpływ zmiany właściwości powierzchniowych na efektywność procesu adsorpcji [6, 7].

Tematyka badawcza zainicjowana przez prof. J. Ościka, związana z adsorpcją z trójskładnikowych roztworów była kontynuowana także w latach późniejszych. Dowodzi tego przygotowana w roku 1997, pod kierunkiem prof. Goworka, praca doktorska dr Anieli Nieradki dotycząca tych zagadnień, a głównie badań nad adsorpcją z trójskładnikowych roztworów. Inspirując się wcześniejszymi rozważaniami termodynamicznymi prof. Ościka związanymi z opisem równowagi adsorpcyjnej dla trójskładnikowych faz ruchomych w chromatografii cieczowej za-

prezentowano ciekawą metodę wizualizacji danych adsorpcji dla trójskładnikowych mieszanin na ciałach stałych w warunkach statycznych. Była ona modyfikacją, powszechnie stosowanej w przypadku takich układów, prezentacji w postaci trójkąta Gibbsa [8]. Zaproponowany sposób prezentacji danych, sprowadzający układy trójskładnikowe do układów pseudo-dwuskładnikowych okazał się bardzo atrakcyjny dla opisu termodynamicznego procesu adsorpcji. W istotny sposób upraszcza opis termodynamiczny adsorpcji dla trójskładnikowych roztworów. Zalety tej metody zostały docenione przez specjalistów zajmujących się termodynamiką adsorpcji z fazy ciekłej [9, 10].

W kolejnych latach badania nad adsorpcją z roztworów na ciałach stałych były zdominowane w coraz większym stopniu przez modelowanie struktury i charakteru chemicznego sorbentów. Znalazło to swoje potwierdzenie w kolejnej rozprawie doktorskiej przygotowanej przez dr Annę Borówko pod kierunkiem prof. Goworka, i obronionej w 2002 roku.

Ciekawym doświadczeniem w obszarze zagadnień związanych z adsorpcją z fazy ciekłej była współpraca z grupą badaczy z firmy Chemiewerk Bad Kostritz GmbH wspieraną finansowo przez BOC Group i Economy and Labor of Germany, a przede wszystkim liderem tej grupy prof. Martinem Bülowem. Udział prof. Jacka Goworka i prof. Anny Deryło-Marczewskiej dotyczył zagadnień związanych z efektywnością sorpcji węglowodorów z binarnych roztworów oraz jonów miedzi Cu^{2+} z roztworów wodnych na zeolitach nowej generacji. Sferyczne ziarna zeolitów typu NaX i LiLSX, użyte w eksperymentach sorpcyjnych wyróżniały się unikalną strukturą. Sferyczne granule zbudowane były z aktywnego sorpcyjnie płaszczu, zawierającego zeolit i obojętnego rdzenia, zbudowanego z krzemionki o zaniedbywalnej aktywności sorpcyjnej. Wyniki badań z tego zakresu były prezentowane na konferencji międzynarodowej oraz opublikowane w 2007 roku, w artykule podsumowującym prace zrealizowane w ramach wspólnego projektu [11]. Badania te mają duże znaczenie praktyczne przy projektowaniu instalacji przemysłowych w dużej skali, np. przy adsorpcyjnym rozdziale powietrza na składniki w kolumnach wypełnionych zeolitem w warunkach dynamicznych. Zastosowanie rdzenia krzemionkowego pokrytego jedynie stosunkowo cienkim płaszczem zeolitem pozwoliło na istotne oszczędności drogiego komponentu zeolitowego bez uszczerbku na efektywności sorpcji.

W ramach tego projektu prof. Deryło-Marczewska podjęła się również przeprowadzenia testów nowych materiałów zeolitowych pod kątem oceny wpływu modyfikacji sposobu ich wytwarzania na kinetykę procesów adsorpcji prowadzonych z ich użyciem. Zapoczątkowało to nowy kierunek badań. Do pełnego scharakteryzowania procesów adsorpcyjnych oprócz oszacowania pojemności adsorpcyjnej z danych równowagowych adsorpcji dołączone zostały badania kinetyki adsorpcji. Są to dwa podstawowe parametry, które charakteryzują

proces adsorpcji i determinują efektywność ekonomiczną tej techniki. Analiza kinetyki procesu adsorpcji zanieczyszczeń na ciałach stałych jest często kluczowa przy planowaniu instalacji stosowanych do oczyszczania wód, w których decydujące znaczenie ma szybkość usuwania toksycznych związków z roztworów przepuszczanych przez złożę w warunkach dalekich od stanu równowagi. Rozwijając opracowaną przy wykonaniu zlecenia dla Chemiewerk Bad Kostritz GmbH technikę pomiarów kinetycznych zaproponowano metodę wyznaczania stężeń chwilowych adsorbentu. Zastosowano spektrofotometr z całą przepływową, z pomiarem widm absorpcyjnych w szerokich zakresach długości fal, co umożliwiło pełną kontrolę procesu i kompensację błędów doświadczalnych.

1.2. ADSORPCJA Z ROZTWORÓW ROZCIEŃCZONYCH

Ze względu na znaczenie praktyczne, badania doświadczalne i teoretyczne nad adsorpcją z fazy ciekłej zostały rozszerzone przez prof. Annę Deryło-Marczewską głównie na układy typu: ciało stałe – roztwory rozcieńczone. Przedmiotem dalszych badań doświadczalnych i teoretycznych była adsorpcja z jedno-, a następnie wieloskładnikowych (dwu-, trój- i czteroskładnikowych) rozcieńczonych roztworów wodnych aromatycznych związków organicznych na węglach aktywnych. Ze względu na złożony mechanizm procesu adsorpcji w takich układach są one trudne do opisu. W literaturze przedmiotu dominowały wyniki badań doświadczalnych, które analizowano za pomocą prostych równań lub modeli, często przeniesionych wprost z teorii adsorpcji gazów na ciałach stałych poprzez formalne zastąpienie ciśnienia przez stężenie. Relatywnie niewielka liczba prac prezentowała bardziej zaawansowane próby teoretycznego opisu. W dalszych badaniach skoncentrowano się więc na analizie równowag adsorpcji z roztworów rozcieńczonych. Rozważania prowadzono na bazie ogólnego modelu adsorpcji z fazy ciekłej, w całym zakresie stężeń, w ramach teorii adsorpcji, na energetycznie niejednorodnych powierzchniach ciał stałych.

Dużą energetyczną niejednorodnością charakteryzuje się wiele istotnych z praktycznego punktu widzenia układów adsorpcyjnych (adsorbenty takie jak węgle aktywne, krzemionki, adsorbenty mieszane oraz silnie toksyczne i silnie adsorbowane adsorbaty). Do ich opisu zostało zaproponowane przez Marczewskiego i Jarońca równanie izotermii GL (uogólnione równanie Langmuira) [12]:

$$\theta = \left[\frac{(\bar{K} \cdot c_{eq})^n}{1 + (\bar{K} \cdot c_{eq})^n} \right]^{\frac{m}{n}}$$

gdzie: $\theta = a/a_m$ – pokrycie powierzchni, a – adsorpcja, a_m – pojemność adsorpcyjna, m , n – parametry heterogeniczności, K – stała równowagi adsorpcji.

Izoterma ta redukuje się do prostych równań izoterm adsorpcji odpowiadających różnym symetriom rozkładu energii adsorpcji: równania Langmuira-Freundlicha (LF; $m = n$) (symetryczna quasi-gaussowska funkcja rozkładu energii adsorpcji), uogólnionego równania Freundlicha (GF; $n = 1$) (rozkład energii rozciągnięty od strony wysokich energii adsorpcji), równania izotermy Tótha (T; $m = 1$) opisującego adsorpcję na powierzchniach o większym udziale niskich energii, oraz izotermy Langmuira (L; $m = n = 1$) (energetyczna homogeniczność). Równanie GL jest relatywnie proste w stosowaniu i dobrze opisuje dużą liczbę układów doświadczalnych.

Biorąc pod uwagę złożoność mechanizmu adsorpcji, nawet w przypadku adsorpcji z roztworu jednoskładnikowego, w dalszych badaniach poddano analizie wpływ wielu czynników na przebieg tego procesu: heterogeniczność adsorbentu, jego ładunek powierzchniowy determinowany pH i siłą jonową roztworu, specyficzne i niespecyficzne oddziaływania międzycząsteczkowe w fazie powierzchniowej, właściwości adsorbentu, w tym zdolność do dysocjacji oraz oddziaływania elektrostatyczne pomiędzy cząsteczkami adsorbentu a centrami aktywnymi adsorbentu. Pomiary doświadczalne były poprzedzone prostą procedurą planowania optymalnego zakresu mierzonych stężeń równowagowych uwzględniającą wpływ pH na dysocjację adsorbentu, a więc i wielkość adsorpcji poprzez zmianę typu oddziaływań adsorbent – adsorbent. Izotermy doświadczalne analizowano za pomocą modelu teoretycznego uwzględniającego zróżnicowane oddziaływania form jonowych i niezdysocjowanych adsorbentu z powierzchnią ciała stałego, oddziaływania pomiędzy cząsteczkami adsorbentu w fazie adsorpcyjnej, energetyczną niejednorodność, osiągając bardzo dobrą jakość dopasowania zależności teoretycznych do danych doświadczalnych. Zaobserwowano zjawisko częściowej kompensacji heterogeniczności oraz oddziaływań, co pozwoliło na sformułowanie wniosku o możliwości analizowania układów rzeczywistych za pomocą jednej wielkości charakteryzującej globalne odchylenia układów adsorpcyjnych od idealności [13-15].

Badania nad procesami adsorpcyjnymi z fazy ciekłej zostały następnie rozszerzone na układy zawierające większą, ale ściśle określoną, liczbę adsorbatów, a do ich analizy wykorzystano uproszczony model adsorpcji zakładając ten sam typ zmienności energii adsorpcji wszystkich składników. Biorąc pod uwagę praktyczny aspekt prowadzonych badań zaproponowano również relatywnie prosty sposób analizy układów wieloskładnikowych o niezdefiniowanej oraz zmiennej w czasie liczbie składników, jak również przy zmieniającym się ich stężeniu, co odpowiada typowym ściekom o uśrednionym składzie i stężeniu sumarycznym. Proponowana metoda analizy takich układów bazowała na pojęciu wskaźników globalnych, jak np. całkowity węgiel organiczny (TOC) charakteryzujący sumaryczne stężenie zanieczyszczeń organicznych i globalna stała równowagi adsorpcji mieszaniny.

Otrzymane zależności pozwalają na zaplanowanie bezpiecznych parametrów procesu adsorpcji w tak złożonych układach. Badania tego typu są bardzo rzadko spotykane w literaturze [16].

Studia nad uogólnionym opisem procesów adsorpcji fizycznej z fazy gazowej i ciekłej na heterogenicznych powierzchniach ciał stałych zaowocowały zaproponowaniem nowej postaci równania całkowego dla układów wieloskładnikowych. Poczyniono tu założenie zależności funkcyjnej pomiędzy energiami adsorpcji wszystkich składników. Pozwoliło to na proste przewidywanie adsorpcji z układów złożonych przy pomocy parametrów charakteryzujących adsorpcję z układów prostych. Metoda ta daje, w szczególnych przypadkach, bardzo prostą zależność pomiędzy parametrami heterogeniczności dla układów jedno- i dwuskładnikowych. Opracowano także prosty model monowarstwowej adsorpcji zlokalizowanej z fazy gazowej i ciekłej. Wzięto w nim pod uwagę wpływ energetycznej niejednorodności oraz zróżnicowania rozmiarów cząsteczek adsorbatów. Otrzymane wyniki były pierwszą w literaturze próbą uwzględnienia efektów rozmiarów cząsteczkowych adsorbentu w procesie adsorpcji na powierzchniach wykazujących energetyczną niejednorodność. Wyprowadzono nowe zależności pomiędzy funkcjami rozkładu energii adsorpcji przy założeniu topografii powierzchni typu *random* lub płatewej, a rozmiarami cząsteczkowymi. Zaproponowano również nową metodę oszacowania globalnej heterogeniczności na podstawie danych adsorpcyjnych dla układów gazowych i ciekłych, która pozwalała na otrzymanie tylko jednej wielkości charakteryzującej odchylenia układu od idealności, a jednocześnie stabilnej ze względu na błędy doświadczalne [17-19].

Badania procesów adsorpcyjnych na granicy faz węgiel aktywny – roztwór wodny substancji organicznych zostały w późniejszym etapie ukierunkowane na analizę wpływu właściwości strukturalnych i powierzchniowych adsorbentu (materiały węglowe modyfikowane pod kątem zmiany właściwości ich struktury porów oraz chemii powierzchni poprzez wprowadzanie różnych grup funkcyjnych) oraz wpływu budowy i właściwości adsorbentu na proces ustalania stanu równowagi. Analizowano wpływ grup funkcyjnych o charakterze kwasowym i zasadowym obecnych na powierzchni adsorbentów węglowych i determinujących ich ładunek, hydrofobowość oraz gęstość elektronową warstw grafenowych pod kątem powinowactwa adsorbentów względem różnych typów adsorbatów organicznych. Badane były mechanizmy procesów adsorpcji związków organicznych na materiałach węglowych przy uwzględnieniu oddziaływań dyspersyjnych typu π - π (oddziaływanie pomiędzy elektronami π pierścienia aromatycznego cząsteczki adsorbentu a płaszczyznami grafenowymi węgla aktywnego), oddziaływań donorowo-akceptorowych, wiązań wodorowych oraz adsorpcji wody. Zmniejszenie adsorpcji na węglach silnie utlenionych skorelowano ze zmianami gęstości elektronowej w płaszczyznach grafenowych, obniżeniem hydrofobowości, tworze-

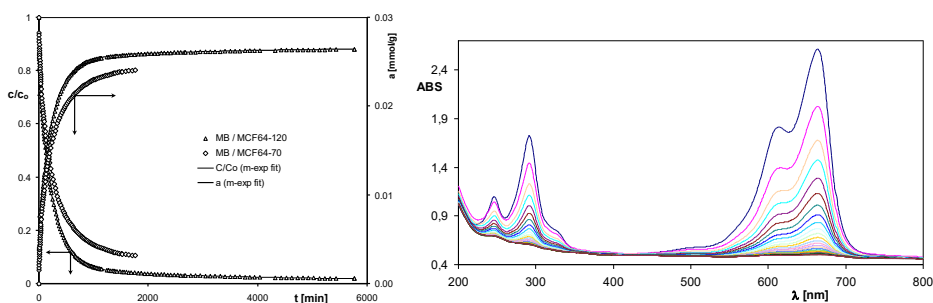
niem wiązań wodorowych pomiędzy powierzchniowymi grupami tlenowymi a cząsteczkami wody jako rozpuszczalnika, a tym samym osłabieniem oddziaływań węgla z pierścieniem aromatycznym cząsteczki adsorbentu. Dla węgli zawierających powierzchniowe grupy o charakterze zasadowym silny wzrost wielkości adsorpcji związków aromatycznych powiązано z oddziaływaniami z bogatymi w elektrony centrami zasadowymi typu Lewisa. Efektywność procesów adsorpcyjnych korelowana była również z właściwościami adsorbentu: rozpuszczalnością, rozmiarem cząsteczkowym, zdolnością do dysocjacji, właściwościami fizykochemicznymi. Podkreślając znaczenie hydrofobowości (wyrażanej poprzez rozpuszczalność), jako głównej siły napędowej procesów adsorpcji związków organicznych z roztworów wodnych na powierzchniach węglowych, uwzględniano w analizie również wpływ innych czynników, w tym wpływ grup funkcyjnych przy pierścieniu aromatycznym na zróżnicowanie powinowactwa adsorpcyjnego związków organicznych do węgli aktywnych. Analizując znaczenie grup funkcyjnych przy pierścieniu aromatycznym adsorbentu uwzględniano dwa rodzaje ich oddziaływań na pierścień aromatyczny: aktywujące (donory elektronów, przesuwanie elektronów w kierunku pierścienia i zwiększanie oddziaływań cząsteczki adsorbentu z elektronami π płaszczyzn grafenowych węgla) oraz dezaktywujące (akceptory elektronów, zmniejszenie gęstości elektronowej w pierścieniu, a tym samym osłabienie oddziaływań z powierzchnią węgla). Zmiany gęstości elektronowej wpływają na oddziaływania dyspersyjne pomiędzy pierścieniem aromatycznym adsorbentu a warstwami grafenowymi węgla. Celem oceny znaczenia różnych czynników w procesie adsorpcji, analizowane były dane doświadczalne w zredukowanym układzie współrzędnych (adsorpcja w funkcji stężenia zredukowanego, czyli stężenie/rozpuszczalność). Pozwala to na wyeliminowanie wpływu różnic w rozpuszczalnościach adsorbentów na powinowactwo do hydrofobowej powierzchni węgla i może ujawnić efekt grupy funkcyjnej przy pierścieniu aromatycznym [20- 26].



Rysunek 1. Zestaw pomiarowy do badania kinetyki adsorpcji z roztworów przy użyciu spektrofotometru Cary 100, Varian z celą przepływową.

Figure 1. Measuring set for testing the kinetics of adsorption from solutions using a Cary 100, Varian spectrophotometer with a flow cell.

Badania doświadczalne obejmujące pomiary równowagowych izoterm adsorpcji (z jedno- i wieloskładnikowych roztworów rozcieńczonych, z uwzględnieniem wpływu m.in. pH) zostały następnie rozszerzone o pomiary kinetyczne. Opracowano metodę pomiarów kinetycznych poprzez wyznaczenie stężeń chwilowych adsorbentu z wykorzystaniem spektrofotometru z celą przepływową (zestaw pomiarowy pokazany na Rys. 1). W metodzie tej mierzy się widma absorpcyjne w szerokich zakresach długości fal, co umożliwia pełną kontrolę procesu oraz kompensację błędów doświadczalnych. Metoda ta pozwala na: zwiększenie zakresu liniowości przez uwzględnienie światła rozproszonego, kompensację losowych przesunięć fragmentów tła (czynniki aparaturowe), oraz przesunięć całego tła (blokujące tor optyczny cząstki ciała stałego oraz pęcherzyki powietrza), kompensację zmiany nachylenia tła (zmiany pH, wymywanie popiołu z adsorbentu), automatyczne uwzględnianie obecności różnych form molekularnych (asocjacja, dysocjacja) poprzez analizę kształtu pików (szczególnie istotne w zakresie pH bliskiego oraz powyżej wartości pK_a). Otrzymane doświadczalne krzywe kinetyczne zawierają dużą liczbę punktów pomiarowych i charakteryzują się wysoką gładkością (odchylenie standardowe od krzywej teoretycznej mniejsze niż 0.1% stężenia początkowego) [27].



Rysunek 2. Porównanie kinetyki adsorpcji błękitu metylenowego na mezoporowatych materiałach krzemionkowych we współrzędnych stężeń względnych i adsorpcji (linie ciągłe przedstawiają zależności obliczone według równania multi-eksponencjalnego) [29]. Przykładowe widma absorpcyjne dla błękitu metylenowego mierzone w trakcie pomiarów kinetycznych.

Figure 2. Comparison of the adsorption kinetics of methylene blue on mesoporous silica materials in terms of relative concentrations and adsorption (solid lines represent relationships calculated according to the multi-exponential equation) [29]. Examples of absorption spectra for methylene blue measured during kinetic measurements.

W celu łatwego opisu kinetycznych danych doświadczalnych opracowano/udoskonalono proste kinetyczne równania empiryczne (równanie multi-eksponencjalne, równania rzędu n , równania zdefiniowane jako szeregi członów potęgowych) oraz nowe proste teorie kinetyczne w oparciu o równania izoterm adsorpcji wywodzące się z teorii Langmuira (izotermi Langmuira,

Langmuira-Freudlicha, uogólnione równanie Freundlicha, równanie Tótha, uogólnione równanie Langmuira) [27,28]. Na Rys. 2 przedstawiono porównanie krzywych kinetycznych dla adsorpcji błękitu metylenowego na mezoporowatych krzemionkach o uporządkowanej strukturze oraz pokazano przykładowe widma absorpcyjne barwnika zmierzone w cyklu pomiarowym [29].

Opracowana została również metodyka pomiarów izoterm adsorpcji przy wykorzystaniu pojedynczej próbki adsorbentu poprzez stopniowe zażęzanie adsorbentu [21]. Metoda ta – w stosunku do klasycznej metody pomiaru izoterm adsorpcji dla serii niezależnych próbek – pozwala na zminimalizowanie rozrzutu punktów izoterm adsorpcji wynikającego z niejednorodności adsorbentu. Może jednak prowadzić do kumulacji błędów kolejnych zażężeń oraz niewielkiego błędów systematycznego. Zaletą tej metody jest także znaczna oszczędność materiałów, bardzo istotna w przypadku stosowania i/lub syntezy drogich adsorbentów. Opracowane procedury pozwalają na pełne charakteryzowanie układów adsorpcyjnych obejmujące oszacowanie pojemności adsorpcyjnej z danych równowagowych adsorpcji oraz określenie szybkości procesu. Są to dwa podstawowe parametry, które charakteryzują proces adsorpcji i determinują efektywność ekonomiczną tej techniki. Analiza kinetyki procesu adsorpcji zanieczyszczeń na ciałach stałych jest często kluczowa przy planowaniu instalacji stosowanych do oczyszczania wód, w których decydujące znaczenie ma szybkość usuwania toksycznych związków z roztworów przepuszczanych przez złożę w warunkach dalekich od stanu równowagi.

Do charakteryzowania właściwości kwasowo-zasadowych adsorbentów porowatych, w szczególności materiałów z rozwiniętym układem mikroporów zastosowano metodę miareczkowania potencjometrycznego (Rys. 3).



Rysunek 3. Zestaw do miareczkowania potencjometrycznego: autobiureta (Dosimat 765), pehametr (PHM240, Metrohm, Radiometer), oprogramowanie własne.

Figure 3. Measurement set for potentiometric titration: Autoburette (Dosimat 765), Pehameter (PHM240, Metrohm, Radiometer), Custom software.

Specjalnie do tej metody, prof. dr hab. W. Janusz i dr hab. A. Marczewski z Zakładu Radiochemii i Chemii Koloidów UMCS opracowali program komputerowy zbierający i analizujący dane oraz sterujący procesem miareczkowania. Program zapewnia osiągnięcie równowagi w badanych suspensjach przy poszczególnych dozowaniach poprzez kontrolę dryfu pH (ustalenie dopuszczalnej granicy zmian pH w określonym przedziale czasowym) [30].

Kompleksowe badania procesów adsorpcyjnych prowadzone były zarówno dla klasycznych adsorbentów, różnego typu materiałów kompozytowych, jak również dla syntetyzowanych materiałów o uporządkowanej strukturze zawierających układ porów o jednorodnych kształtach i rozmiarach. Otrzymane adsorbenty charakteryzowały się wysokim stopniem uporządkowania oraz zróżnicowanymi rozmiarami i kształtami porów, od cylindrycznych do butelkowych. Uzyskanie takich modelowych struktur porowatych pozwoliło na określenie wpływu kształtu i wielkości porów na kinetykę adsorpcji. Badania prowadzono dla różnych grup adsorbatów: związki aromatyczne, barwniki, pestycydy, białka, farmaceutyki, co pozwoliło na znalezienie korelacji pomiędzy efektywnością adsorpcji, a właściwościami adsorbatów i adsorbentów [31-34]. W pracy doktorskiej wykonanej przez dr Magdalenę Błachnio pod kierunkiem prof. Anny Deryło-Marczewskiej („Badania procesu adsorpcji herbicydów na węglach aktywnych”, 2012) przeprowadzono szeroko zakrojone badania procesów adsorpcji pestycydów na węglach aktywnych zróżnicowanych strukturalnie i powierzchniowo. Objęły one bardzo dużą grupę związków o zróżnicowanej budowie cząsteczkowej i właściwościach, co pozwoliło na znalezienie korelacji pomiędzy efektywnością adsorpcji a właściwościami adsorbatów i adsorbentów. Bardzo interesujące wyniki dały badania kinetyki procesu adsorpcji. Wykazano występowanie silnych zależności nie tylko pomiędzy szybkością adsorpcji a typem struktury porów ale również obecnością grup funkcyjnych na powierzchni węgla.

Zainicjowane zostały również studia kinetyki adsorpcji w układach wieloskładnikowych, co jest rzadko spotykane w literaturze przedmiotu. Badania nad kinetyką adsorpcji rozwijano analizując wpływ właściwości składników układu oraz warunków prowadzenia procesu na jego efektywność i szybkość. Rozpoczęto również badania nad kinetyką adsorpcji i desorpcji; znalezione zostały korelacje pomiędzy połówkowymi czasami adsorpcji a rozmiarami porów. Połówkowy czas adsorpcji (czas do osiągnięcia połowy adsorpcji równowagowej) można wyznaczyć doświadczalnie bez dodatkowych założeń – w odróżnieniu od stałych szybkości, różnie definiowanych i wyznaczanych w ramach konkretnego modelu procesu. Pozwala to analizować układy wykazujące nieidealności energetyczne i strukturalne lub też wykazujące cechy na pograniczu różnych modeli bez konieczności stosowania założeń upraszczających.

Oceniając efektywność procesów adsorpcyjnych uwzględniano również wpływ właściwości roztworu (rozpuszczalnik, pH, siła jonowa) oraz temperatury. Czynniki te silnie wpływają np. na ładunek powierzchniowy węgla oraz stopień dysocjacji adsorbentu o charakterze słabego elektrolitu, a tym samym na oddziaływanie adsorbent – adsorbent i adsorbent – adsorbent, a więc przebieg procesu adsorpcji. Zmiany temperatury procesu adsorpcji prowadzą do zmiany mobilności cząsteczek adsorbentu z fazy objętościowej roztworu do powierzchni adsorbentu, zmiany szybkości dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej, zmiany rozpuszczalności, zmiany energii oscylacji cząsteczek adsorbentu. Analizując doświadczalne izotermy adsorpcji obserwujemy sumaryczny efekt wynikający z nakładania się powyższych efektów [35, 36].

Badania nad wpływem struktury adsorbentu i warunków prowadzenia procesu adsorpcyjnego na kinetykę adsorpcji aromatycznych związków organicznych na adsorbentach węglowych prowadziła dr Małgorzata Wasilewska w ramach wykonywania pracy doktorskiej pod kierunkiem prof. Anny Deryło-Marczewskiej („Badanie kinetyki adsorpcji aromatycznych związków organicznych na adsorbentach węglowych – wpływ struktury adsorbentu i warunków procesu”, 2021). Szczegółowo przebadano wpływ struktury adsorbentu (podstawniki i ich położenie, charakter chemiczny, wielkość cząsteczek), wpływ pH, wpływ stężenia początkowego adsorbentu, wpływ stosunku ilości adsorbentu i adsorbentu, wpływ mieszania, wpływ temperatury i wpływ obecności substancji towarzyszących na kinetykę adsorpcji wybranych związków aromatycznych. Bardzo istotne wyniki uzyskano badając oddziaływanie w układzie węgiel aktywny – 2, 3, 4-nitrofenole wykorzystując jako komplementarne techniki pomiarowe analizę termiczną i spektroskopię fotoelektronów w zakresie promieniowania X (XPS) [37].

Tematem kolejnej pracy doktorskiej, wykonanej pod kierunkiem prof. Anny Deryło-Marczewskiej, przez dr Agnieszkę Chrzanowską była „Adsorpcja białek na powierzchni mezoporowatej krzemionki: analiza fizykochemiczna, strukturalna i morfologiczna biokompozytu” (2022). Celem pracy była analiza procesu adsorpcji wybranych białek: surowicza albumina wołowa (BSA), owoalbumina białka jaja kurzego (OVA) oraz lizozymu wyizolowanego z białka jaja kurzego (LYS) na uporządkowanych nanoporowatych krzemionkach typu piana mezokomórkowa MCF oraz charakterystyka strukturalno-powierzchniowa biokompozytu białko/porowaty nośnik. Wybór tej tematyki był związany ze znaczeniem procesu immobilizacji enzymów na różnych powierzchniach nośników stałych pod kątem uzyskania modelowych układów biologicznych oraz nowych biofunkcjonalnych kompozytów medycznych. Otrzymane materiały MCF oraz układy białko/MCF przeanalizowano za pomocą różnych metod badawczych dla określenia ich parametrów teksturalnych i strukturalnych (niskotemperaturowa adsorpcja/desorpcja azotu, XRD, TEM, SEM); morfologii cząstek (AFM, TEM,

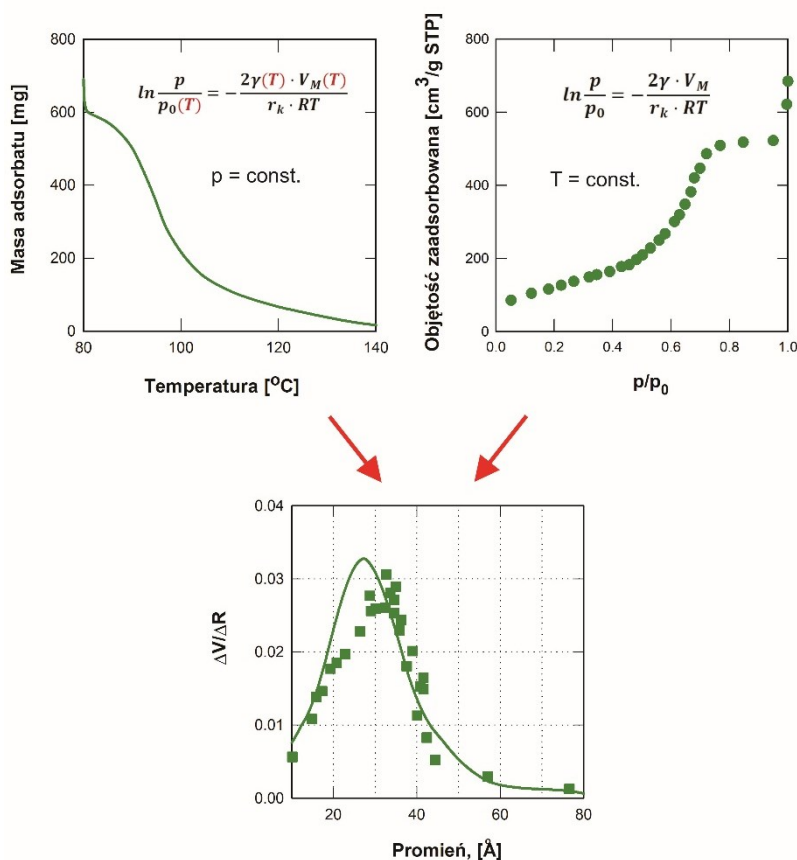
SEM, OP); wizualizacji i odwzorowania struktur powierzchniowych w układzie 2D i 3D (mikrografie, profilogramy, histogramy AFM i OP); analizy powierzchniowej i objętościowej (miareczkowanie potencjometryczne, analiza elementarna, badania XPS, TEM/EDX, SEM/EDS); potwierdzenia wiązań chemicznych i grup funkcyjnych (badania XPS, UV-Vis DRS, ATR FT-IR); określenia stabilności termicznej badanych układów adsorpcyjnych (badania termooanalityczne TG/DTG/DSC sprzężone z MS i FTIR) [38, 39].

1.3. METODY CHARAKTERYZOWANIA POROWATOŚCI MATERIAŁÓW

W końcówce lat dziewięćdziesiątych XX wieku w zespole prof. Goworka podjęto prace nad opracowaniem nowych, oryginalnych metod określania porowatości ciał stałych w zakresie mikro-, mezo- i makroporów. W latach 1990–2002 członkowie zespołu wzięli udział w serii konferencji naukowych z cyklu COPS (Characterization of Porous Solids) odbywających się w renomowanych ośrodkach europejskich, wiodących w badaniach nad strukturalną charakterystyką ciał stałych. Aktywny udział w tych konferencjach, możliwość prezentowania własnych osiągnięć oraz ich konfrontacja z poglądami specjalistów klasy światowej w dziedzinie porowatości sprawiły, że badania nad porowatością ciał stałych stały się wiodące w pracach prowadzonych w Zakładzie Adsorpcji. Świadomość ograniczeń metod stosowanych powszechnie tj. porozymetrii adsorpcyjnej, porozymetrii rtęciowej i termorozymetrii pozwoliła na sformułowanie nowych hipotez i opracowanie alternatywnych metod badawczych. Pierwsza z udanych prób w tym zakresie polegała na wykorzystaniu do określenia wymiaru i objętości porów na podstawie izobar desorpcji cieczy i interpretacji danych izobarycznych w oparciu o równanie Kelvina. Równanie Kelvina zastosowano w unikalny sposób biorąc pod uwagę zmienność temperatury, a w związku z tym również temperaturowe zmiany napięcia powierzchniowego i gęstości cieczy w trakcie pomiaru izobary pod ciśnieniem atmosferycznym. Zaprezentowano w ten sposób pierwsze, nieznane dotąd w literaturze, podejście umożliwiające obliczenie krzywych rozkładu objętości porów w sposób alternatywny do metod adsorpcyjnych, wykorzystujących dane izotermiczne adsorpcji lub desorpcji gazów. Porównanie izobary i izotermy dla tego samego sorbentu i dwie formy równania Kelvina stosowanego do określenia rozmiarów porów pokazuje Rys. 4.

Wyniki uzyskane obydwoma metodami są bardzo podobne, a metodyka pomiaru w przypadku termicznej desorpcji jest o wiele prostsza. Zaproponowana metoda badania porowatości na podstawie izobar desorpcji cieczy wzbudziła duże zainteresowanie ośrodków badawczych na całym świecie. Napłynęło wiele zapytań o szczegóły praktyczne dotyczące wykorzystania metody, również od firm produkujących porozymetry. Pojawiła się też możliwość sprawdzenia i zaprezentowania walorów metody dla modelowych materiałów krzemionkowych

typu MCM-41, dzięki dostarczeniu w 1995 roku odpowiednich próbek przez prof. Sridhara Komarnenię z Pennsylvania State University (edytora Journal of Porous Materials), a więc w okresie intensywnego wzrostu zainteresowania materiałami krzemionkowymi nowej generacji. Synteza tych materiałów polegała na zastosowaniu organicznej matrycy porotwórczej w postaci micel surfaktantu. Warto zaznaczyć, że pierwszy opis syntezy krzemionki MCM-41 datowany jest na rok 1992 [40]. Zestawienie wyników uzyskanych w warunkach izobarycznych i izotermicznych (standardowa metoda adsorpcji azotu w -196°C) dla testowanych materiałów krzemionkowych wypadło nadspodziewanie dobrze [41, 42]. Potwierdziło to przydatność metody i możliwość wykorzystania izobar desorpcji cieczy do analizy porowatości ciał stałych [43-46].



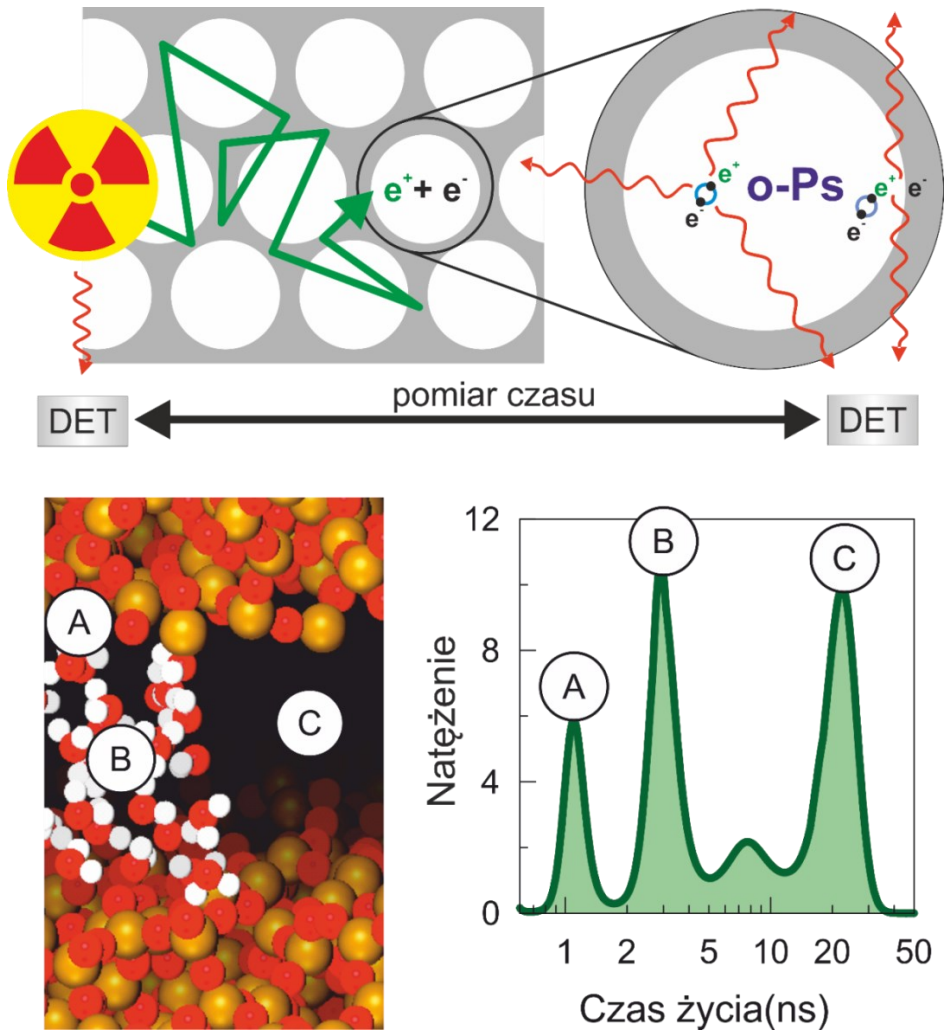
Rysunek 4. Izobara i izoterma desorpcji cieczy dla mezoporowatego żelu krzemionkowego Si-60, równanie Kelvina i uzyskana przy jego pomocy krzywa różniczkowa przedstawiająca rozkład objętości porów względem promienia.

Figure 4. Isobar and isotherm of liquid desorption from mesoporous silica gel Si-60, the Kelvin equation and the differential curve obtained with its help, representing the distribution of pore volume as a function of pore radius PSD.

Całościowe podsumowanie wszystkich aspektów eksperymentu, wykorzystującego parowanie cieczy nad porowatym ciałem stałym w badaniach porowatości, zostało przedstawione niedawno w obszernej publikacji powstałej we współpracy z prof. V. Gun'ko i wsp. z Instytutu Chemii Powierzchni Ukraińskiej Akademii Nauk w Kijowie [47]. Badania nad termodesorpcją cieczy z porowatych ośrodków miały wsparcie Komitetu Badań Naukowych w postaci 3 letniego grantu. Zagadnienia związane z termiczną desorpcją cieczy dla całej gamy materiałów o charakterze modelowym, w tym porowatych polimerów, były szczegółowo dyskutowane w pracy doktorskiej dra Wojciecha Stefaniaka obronionej w 1994 roku. Zainteresowanie metodą było niezwykle duże. Dowodziły tego liczne prośby od redakcji o zamieszczenie artykułu na stosowny temat w czasopismach o częściowo reklamowym charakterze, prezentujących aktualne najważniejsze osiągnięcia analityczne, a więc wielkonakładowych czasopismach o zasięgu światowym [48-50]. Zastosowanie metody izobarycznej do charakteryzacji strukturalnej materiałów węglowych zostało nagrodzone podczas konferencji międzynarodowej – Second International Conference on Carbon Black w Mulhouse (Miluza) we Francji w 1993 roku.

Równie ciekawe osiągnięcie w zakresie badań nad porowatością ciał stałych wiąże się z wykorzystaniem zjawiska anihilacji pozytonów do detekcji wolnych objętości w ciałach stałych. Badania w tym kierunku były prowadzone w zespole prof. Goworka od 1998 roku, w ścisłej współpracy z Zakładem Fizyki Jądrowej Instytutu Fizyki UMCS, specjalizującym się w badaniach zjawiska anihilacji pozytonów. Prace były prowadzone początkowo we współpracy z prof. Tomaszem Goworkiem i dr Janem Wawryszczukiem, a jednocześnie przez wiele lat, aż do dziś, z prof. Radosławem Zaleskim. W ciągu wielu lat wspólnych badań rozwinięta została znacząco nowa metoda, określana mianem – porozymetrii pozytonowej lub porozymetrii czasu życia pozytonów. Metoda jest przydatna w badaniach wolnych przestrzeni, otwartych i zamkniętych, w zakresie ich rozmiarów od ułamków nanometra do kilkudziesięciu nanometrów. Uniwersalność metoda ta zawdzięcza opracowaniu przez prof. T. Goworka w końcówce lat dziewięćdziesiątych ubiegłego wieku tzw. modelu ETE (Extended Tao-Eldrup model) [51], opisującego w nowatorski sposób sam proces anihilacji. Opracowanie nowego modelu pozwoliło na rozszerzenie zakresu detekcji wolnych objętości (porów w ciałach stałych) i cieczach, aż do rozmiarów kilkudziesięciu nanometrów, a więc w zakresie obejmującym standardowo zdefiniowane mikro- i mezopory. Częstką penetrującą system porów jest w omawianej metodzie orto-pozyt, o-Ps (para elektron – pozyton o zgodnych spinach), a więc cząstka bardzo mała. Dzięki temu możliwe jest badanie przy jej pomocy, poprzez pomiar czasu życia pozytu techniką PALS (Positronium Annihilation Lifetime Spectroscopy), również bardzo małych, wolnych od elektronów, przestrzeni. Ideę metody i metodykę badań techniką PALS

ilustruje schematycznie Rys. 5.



Rysunek 5 Spektroskopia czasu życia anihilacji pozytonów (PALS), przykład badań adsorpcji dla wody w krzemionce SBA-3: A. ciecz-ciało stałe (przestrzeń międzyfazowa), B. ciecz, C. mezopory. Czas życia orto-pozytu (o-Ps) zależy od rozmiaru wolnej objętości, co pozwala zidentyfikować miejsce anihilacji (dzięki uprzejmości prof. Radosława Zaleskiego).

Figure 5. Positron annihilation lifetime spectroscopy (PALS), example of adsorption studies for water in SBA-3 silica: A. liquid-solid (interfacial space), B. liquid, C. mesopores. The lifetime of ortho-positronium (o-Ps) depends on the size of the free volume, which allows identification of the site of annihilation (courtesy of Prof. Radosław Zaleski).

Porozymetria pozytonowa jest skutecznym narzędziem w badaniach bardzo niejednorodnych geometrycznie ciał stałych. Jest też bardzo przydatna do detekcji wolnych objętości tworzących się in situ w czasie procesu sorpcji, kondensacji i podczas wszelkich przemian fazowych w układach wielofazowych [52-55]. Bada-

nia nad optymalizacją metody anihilacyjnej były wspierane finansowo przez Narodowe Centrum Nauki w ramach grantu przyznanego w 2012 roku.

Warto dodatkowo podkreślić, że materiały MCM-41 były niejednokrotnie wykorzystywane w zespole prof. Jacka Goworka na przestrzeni ostatnich dwudziestu lat jako sorbenty oraz nośniki cząstek o różnej morfologii zbudowanych z metali i tlenków metali pod kątem zastosowania w katalizie heterogenicznej. Struktura krzemionki MCM-41 pozwoliła m. in. na uzyskanie kompozytu z tlenkiem żelaza w postaci nici wykazującego specyficzne właściwości magnetyczne (współpraca z dr Zbigniewem Surowcem, Markiem Wiertlem, Janem Sarzyńskim i Mieczysławem Budzyńskim z Instytutu Fizyki UMCS) [56-58]. Materiały typu MCM-41 były też wykorzystane jako nośniki cząstek złota w celu uzyskania wysokoaktywnych katalizatorów (współpraca z prof. Wojciechem Gacem z Katedry Technologii Chemicznej Instytutu Chemii UMCS).

1.4. SYNTEZY MATERIAŁÓW

W pierwszej dekadzie XX wieku również w zespole prof. Jacka Goworka przeprowadzone zostały bardzo ciekawe badania nad mechanizmem syntezy materiałów z wykorzystaniem matrycy porotwórczej w obecności elektrolitów jak i liczne próby funkcjonalizacji powierzchni regularnych krzemionek typu MCM-41. Uzyskane materiały kompozytowe charakteryzowały się wysokim stopniem uporządkowania struktury porów, jak i wysokim stężeniem wprowadzonych powierzchniowo grup funkcyjnych. Otrzymano szereg mono- i bifunkcyjnych materiałów krzemionkowych zawierających na powierzchni grupy tiomocznikowe lub połączenie ugrupowań tiomocznikowych z grupami funkcyjnymi zawierającymi azot, głównie w postaci amin o różnej rzędowości. Materiały o zmodyfikowanej w powyższy sposób powierzchni są bardzo efektywnymi i selektywnymi sorbentami w stosunku do jonów metali ciężkich jak i wielu organicznych substancji wykazujących aktywność biologiczną. Otrzymane materiały wykazywały dużo lepsze charakterystyki w porównaniu z materiałami prezentowanymi w literaturze dotyczącej tematu. Prace prowadzone były głównie we współpracy z Jurijem Zubem i Natalią Jaroschenko z Instytutu Chemii Powierzchni oraz Instytutu Sorpcji i Problemów Endoekologii Ukraińskiej Akademii Nauk w Kijowie [59].

Różnorodne wykorzystanie krzemionki MCM-41 w badaniach prowadzonych w zespole prof. Jacka Goworka wzbudziło zrozumiałe zainteresowanie preparatyką tych materiałów, w szczególności jednym z najważniejszych etapów ich syntezy, polegającym na usuwaniu matrycy porotwórczej. W zespole prowadzono szeroko zakrojone badania w tym zakresie. Tej tematyce badawczej poświęcona była w końcówce pierwszej dekady XXI wieku praca doktorska dr hab. Agnieszki Kierys, obroniona w styczniu 2010 roku [60, 61].

Zupełnie unikatowy charakter miały prace prowadzone przez kilka jednostek organizacyjnych Wydziału Chemii, w tym Zakład Adsorpcji, nad chemiczną charakterystyką i właściwościami strukturalnymi pyłu księżycowego – regolitu. Regolit został udostępniony Wydziałowi Chemii przez dra Garego Lofgrena z NASA w Houston, za pośrednictwem dr Ericha Robensa z Uniwersytetu Johana Gutenberga w Mainz. Kontakty naukowe dra E. Robensa z naszym Wydziałem trwały wiele lat i były bardzo owocne. W początkowym okresie dr E. Robens współpracował z prof. Piotrem Staszczukiem w zakresie termogravimetrii. Częste wizyty na Wydziale Chemii zaowocowały propozycją ze strony dra E. Robensa organizacji przez nasz Wydział cyklu międzynarodowych, prestiżowych konferencji o charakterze analitycznym – Vacuum Microbalance and Thermo-analytical Techniques, VMTTC. Dr E. Robens był więc nie tylko dostarczycielem próbek gruntu księżycowego, ale przede wszystkim cennym konsultantem w sprawach szeroko pojętej analizy termicznej. Był jednym z bardziej znanych specjalistów na świecie w zakresie historii analizy termicznej, aparatury służącej analizie termicznej oraz interpretacji danych uzyskanych techniką kalorymetrii i termogravimetrii. Warto zaznaczyć, że w uznaniu zasług na polu współpracy z Wydziałem Chemii UMCS dr Erich Robens został uhonorowany tytułem profesora honorowego Uniwersytetu Marii Curie Skłodowskiej. Badania pyłu księżycowego były prowadzone niezależnie w kilku jednostkach organizacyjnych Wydziału Chemii UMCS, specjalizujących się w analizie elementarnej i strukturalnej ciał stałych z wykorzystaniem najnowocześniejszej aparatury pomiarowej, a szczególnie z udziałem aparatury zgromadzonej w Laboratorium Analitycznym Wydziału. W Laboratorium Analitycznym pracami kierował dr Ewaryst Mendyk. Próbkę regolitu pochodziły z misji 11, 12 i 16 programu Apollo, które miały miejsce w latach 1969 i 1972. Wyniki badań zostały opublikowane w serii artykułów naukowych w czasopismach polskich i zagranicznych, jak i zaprezentowane na kilku konferencjach międzynarodowych.

W pierwszej dekadzie XX wieku w zespole prof. Jacka Goworka zainicjowano szereg nowych przedsięwzięć badawczych, z których warto wymienić przede wszystkim te związane z preparatyką nowych materiałów oraz badania integralnie związane z tym zagadnieniem, dotyczące mechanizmu kondensacji kwasu krzemowego w obecności osnowy polimerowej. W 2010 roku rozpoczęto prace nad preparatyką materiałów kompozytowych metodą pęcznienia polimeru w prekursorze krzemionki w postaci TEOS, a następnie przemianie TEOS wewnątrz ziaren polimeru w żel krzemionkowy. Wspomniana procedura pozwoliła otrzymać całą gamę kompozytów o różnej proporcji polimer/krzemionka i pożądanej porowatości. Wyniki badań nad tego typu kompozytami stanowiły treść dwóch prac doktorskich wykonanych w Zakładzie Adsorpcji przez dra Marka Dziadosza i dr Patrycję Krasucką. Dalsze rozwinięcie tej tematyki i udane próby wykorzystania kompozy-

tów polimerowo krzemionkowych w układach kontrolowanego uwalniania leków przedstawione zostały w rozprawie habilitacyjnej dr hab. Agnieszki Kierys. Prace z tego zakresu budzą od wielu lat duże zainteresowanie badaczy specjalizujących się w optymalizacji terapii farmakologicznej. Przy okazji optymalizacji syntezy wspomnianych wyżej materiałów przeprowadzono obszerną analizę nad mechanizmem kondensacji krzemionki w porach i wewnątrz sieci polimerów. Badania prowadzono we współpracy z dr Istvanem Halaszem, głównym specjalistą w firmie PQ Corporation w Filadelfii. W trakcie prac z użyciem wielu zaawansowanych technik badawczych, w tym wysoko rozdzielczej mikroskopii TEM i SEM, dyfrakcji rentgenowskiej XRD, spektroskopii w podczerwieni, spektroskopii Ramana, magnetycznego rezonansu jądrowego ^{29}Si NMR, spektroskopii PALS, symulacji komputerowych udało się uzyskać szereg istotnych informacji odnośnie kondensacji i hydrolizy prekursora krzemionkowego i subtelnych zmian w szkielecie krzemionkowym w ośrodkach o różnej kwasowości i w środowisku z ograniczeniami przestrzennymi [62,63]. Opisana metoda jest bardzo uniwersalna i pozwala na wykorzystanie różnych prekursorów tlenkowych i uzyskanie kompozytów z komponentem tlenkowym innym niż krzemionkowy np. tytanowym. Warto podkreślić, że kompozyty zawierające TiO_2 wykazują właściwości fotokatalityczne i mogą być otrzymane w formie stabilnych ziaren matrycy polimerowej. Są więc przydatne w wielu procesach technologicznych, a w szczególności do detoksykacji wód i ścieków [64]. W ramach prowadzonych prac uzyskano wiele bardzo atrakcyjnych wyników wzbogacających wiedzę na temat syntezy i właściwości kompozytów polimerowo-tlenkowych. Sama metoda wprowadzania substratu krzemionkowego do struktury usieciowanego polimeru wymusiła w sposób naturalny zainteresowanie się mechanizmem procesu pęcznienia polimerów. W ostatnim dziesięcioleciu w Zakładzie Adsorpcji przeprowadzono w tym kierunku liczne badania obejmujące po raz pierwszy pomiary sił mechanicznych podczas pęcznienia.

Wcześniejsze studia, prowadzone w końcu lat 90 XX wieku dotyczyły preparatyki materiałów polimerowych o modelowanej porowatości i dużej pojemności sorpcyjnej w stosunku do węglowodorów. Przeprowadzone były w tym obszarze liczne syntezy porowatych polimerów fenolowo-formaldehadowych i melaminowo-formaldehadowych. Czynnikiem porotwórczy stanowiły ziarna krzemionki fumed o rozmiarach dziesiątek nanometrów. Pośrednim produktem prowadzonych syntez był więc również kompozyt polimerowo-krzemionkowy. Na końcowym etapie syntezy ziarna szablonu krzemionkowego były usuwane poprzez trawienie alkaliczne. Pozostałość stanowiły ziarna polimeru o porowatości i uziarnieniu pozwalającym na ich wykorzystanie jako wypełnienie kolumn do chromatografii cieczowej. Przeprowadzenie licznych badań preparatywnych w tym zakresie było możliwe dzięki wsparciu finansowemu w ramach grantu uzyskanego

od Komitetu Badań Naukowych (1999-2002) „Synteza, badania fizykochemiczne i zastosowanie w chromatografii cieczerwrej porowatych polimerów fenolowo-formaldehydowych i melaminowo-formaldehydowych”. Grant realizowany był przez prof. Annę Deryło-Marczewską i prof. Jacka Goworka. Część syntezy prowadzona była we współpracy z dr Wojciechem Zgrajką z Uniwersytetu Medycznego w Lublinie. Otrzymane materiały charakteryzowały się zróżnicowaną strukturą porów i zróżnicowanym składem chemicznym powierzchni. Do analizy właściwości strukturalnych tych adsorbentów zastosowano tzw. metodę α_s , w której wykorzystano jako sorbent odniesienia nieporowaty polimer otrzymany podczas syntezy bez matrycy nieorganicznej. W ramach projektu podjęto również badania nad oceną właściwości sorpcyjnych wybranych materiałów ze względu na ich potencjalne zastosowanie jako specyficznych sorbentów do usuwania zanieczyszczeń z fazy wodnej. Wykazano, że sorpcja pochodnych aromatycznych z fazy wodnej jest silna i zależna zarówno od stopnia porowatości, jak i charakteru chemicznego powierzchni polimeru, co wskazywało na to, że w przypadku stosunkowo dużych cząsteczek badanych pochodnych adsorpcja ma dominujący udział w ogólnym procesie sorpcji. Przebadano możliwość zastosowania otrzymanych polimerów jako wypełnień do chromatografii gazowej i cieczerwrej dla wybranych mieszanek testowych, uzyskując dobre rozdziały chromatograficzne [65-67].

Wypada w tym miejscu podkreślić, że współpraca z lubelską uczelnią medyczną układała się zawsze wzorowo na przestrzeni ostatnich 30 lat. Przez wiele lat prowadzona była owocna współpraca z zespołami badawczymi Uniwersytetu Medycznego w zakresie analizy chromatograficznej oraz preparatyki układów do kontrolowanego uwalniania leków.

Osiągnięcia w dziedzinie badań nad syntezą materiałów krzemionkowych zaowocowały w roku 2010 zaproszeniem zespołu prof. Jacka Goworka do udziału w VII Europejskim Ramowym projekcie badawczym w obszarze New Industrial Models for Sustainable and Efficient Production in Green Nanotechnology o akronimie ALGNANO koordynowanym przez prof. Nikolai Kuhnerta z Jacobs University w Bremie. Zespół był jednym z 9 członków międzynarodowego konsorcjum. Mimo, że projekt o proponowanym wielomilionowym nakładzie nie uzyskał w konkursie finansowania UE, doświadczenie zdobyte w trakcie przygotowania projektu należy uznać za niezwykle cenne, a propozycję udziału w programie za uznanie osiągnięć w zakresie preparatyki funkcjonalnych materiałów krzemionkowych. Z ciekawszych aspektów zawartych w projekcie warto wymienić przykładowo wykorzystanie naturalnych źródeł krzemionki, głównie w postaci okrzemków hodowanych w ciepłych wodach morskich.

Równie ciekawym doświadczeniem pracowników zespołu była możliwość współpracy z prof. Pawłem Moskałem i Jego zespołem z Wydziału Fizyki, Astrono-

mii i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie i uczestnictwo w prestiżowym projekcie Jagielloński PET (J-PET) – Jagiellonian – PET Tomography. Współpraca obejmowała preparatykę elementów krzemionkowych dla testów wstępnych udoskonalanego przez Zespół Krakowski tomografu wykorzystującego zjawisko pozytonowej tomografii emisyjnej PET [68]. Technika PET stosowana jest coraz szerzej w diagnostyce medycznej. Od wielu już lat ze strony UMCS w projekcie udział biorą specjaliści z Instytutu Fizyki UMCS – prof. Bożena Jasińska i dr Marek Gorgol.

Obecnie grupa badawcza dawnego Zakładu Adsorpcji licząca jedynie dwoje stałych pracowników w osobach dr hab. Agnieszki Kierys i dra Andrzeja Sienkiewicza, ale uzupełniona doktorantami i magistrantami, kontynuuje wcześniejsze kierunki badań modyfikując je i uzupełniając o nowe idee. Wyniki obecnie prowadzonych prac badawczych są publikowane w dobrych czasopismach. We wszystkich poczynaniach realizujący badania mają na względzie przede wszystkim aspekt aplikacyjny prowadzonych prac. W ostatnich latach osiągnięto wiele ciekawych wyników związanych m. in. z preparatyką tlenków metali o pożądanej morfologii, które mogą być z powodzeniem wykorzystane w katalizie oraz w procesach neutralizacji toksycznych substancji w wodach środowiska naturalnego. Na szczególne wyróżnienie zasługują wyniki prac nad preparatyką tlenku ceru o zmodyfikowanej morfologii, który wykazuje bardzo wysoką pojemność sorpcyjną w stosunku do toksycznych organicznych adsorbatów [69, 70].

Badania nad syntezą, modyfikacją, charakterystyką fizykochemiczną oraz właściwościami adsorpcyjnymi prowadzone były też w zespole prof. Anny Deryło-Marczewskiej. Prace doktorskie nad syntezą i charakteryzowaniem właściwości materiałów krzemionkowych o uporządkowanej strukturze typu MCF (mesocellular foams), uporządkowanych materiałów węglowych oraz MCM-41 domieszko- wanych metalami wykonały Iwona Skrzypek oraz Natalija Popivnyak. Dr Skrzypek przeprowadziła syntezę mezoporowatych krzemionek na bazie różnego typu kopolimerów trójblokowych typu Pluronic. Pozwoliło jej to na otrzymanie materiałów o bardzo zróżnicowanych strukturach w porównaniu do klasycznego SBA-15 syntezowanego przy użyciu Pluronicu P123. Przeprowadziła wpływ zmiany składu mieszaniny reakcyjnej i sposobu prowadzenia syntezy na zróżnicowanie charakterystyk uzyskanych materiałów: wpływ typu i stężenia matrycy polimerowej, ilości TEOS jako źródła krzemionki i TMB jako czynnika powiększającego pory, oraz temperatury i czasu procesu starzenia. Otrzymane adsorbenty charakteryzowały się wysokim stopniem uporządkowania oraz zróżnicowanymi rozmiarami i kształtami porów, od cylindrycznych do butelkowych. Uzyskanie takich modelowych struktur porowatych pozwoliło na opisanie wpływu kształtu i wielkości porów na kinetykę adsorpcji. Celem badań dr Popivnyak było określenie wpływu domieszek metali (mangan, srebro, miedź,

kobalt, żelazo) na strukturalne, powierzchniowe oraz adsorpcyjne właściwości mezoporowatych materiałów krzemionkowych typu MCM-41. Stosowała ona różne metody prowadzenia syntezy: hydrotermalna, wymiany jonowej, impregnacja, różne matryce porotwórcze, surfaktanty jonowe o różnej długości łańcucha. Celem oceny aktywności katalitycznej uzyskanych materiałów podjęto współpracę z prof. dr hab. Wojciechem Gacem z Zakładu Technologii Chemicznej Wydziału Chemii UMCS, który przeprowadził między innymi badania nad możliwością zastosowania tych układów w reakcji niskotemperaturowego utleniania tlenku węgla. Stwierdzono, że aktywność przebadanych katalizatorów zależała od metody preparatyki, składu, warunków obróbki wstępnej, a także warunków prowadzenia reakcji. Badania prowadzone we współpracy z mgr Skrzypek i Popivnyak zaowocowały serią publikacji naukowych [71-73] oraz zakończyły się opracowaniem dwu rozpraw doktorskich: „Synteza i badanie właściwości fizykochemicznych mezoporowatych materiałów o uporządkowanej strukturze” (mgr I. Skrzypek, 2005), „Synteza, badania właściwości i możliwości zastosowania sorbentów krzemionkowych o uporządkowanej strukturze z domieszkami metali” (mgr N. Popivnyak, 2006). Część z tych badań była prowadzona w ramach projektu badawczego Ministerstwa Nauki i Edukacji 3 T09B 114 29 (2006-2008), kierowanego przez dr W. Gaca, „Nanostrukturalne katalizatory niskotemperaturowego utleniania CO i związków organicznych”. Obecnie badania nad nanoukładami domieszkowanymi metalami pod kątem ich ewentualnego wykorzystania w katalizie i procesach sorpcyjnych, szczególnie w odniesieniu do substancji o aktywności biologicznej prowadzone są z dr hab. Małgorzatą Zienkiewicz-Strzałką i dr Magdaleną Błachnio.

Ostatnio badania prowadzone w zespole prof. Anny Deryło-Marczewskiej, m.in. z dr Małgorzatą Zienkiewicz-Strzałką, dr Agnieszką Chrzanowską i dr Dariuszem Sternikiem, zostały rozszerzone o nowe zagadnienia dotyczące przemian fazowych zachodzących w porach. Zagadnienia te były tematem pracy doktorskiej dr Alicji Bosackiej („Badania procesów adsorpcyjnych i przemian fazowych zachodzących w porach materiałów zróżnicowanych strukturalnie i chemicznie”, 2023). Celem rozprawy doktorskiej było zaprojektowanie, synteza/modyfikacja oraz scharakteryzowanie otrzymanych materiałów pod względem właściwości strukturalnych, teksturalnych, morfologicznych i powierzchniowych, a następnie przebadanie wpływu ich właściwości na procesy adsorpcyjne i przemiany fazowe zachodzące w ograniczonych przestrzeniach porów. Duża część badań, wykonanych we współpracy z dr Marią Galaburdą z Instytutu Chemii Powierzchni Ukrainskiej Akademii Nauk w Kijowie, została poświęcona syntezie nowych materiałów do zastosowań środowiskowych, m.in. przy wykorzystaniu surowców naturalnych lub odpadowych: taniny, induliny, pyłu żelazowego. Drugi nurt badań dotyczył procesów topnienia/krzepnięcia w mikro- i mezoporach materiałów wę-

głowych – zależnościami pomiędzy temperaturami przejścia fazowego, a wielkością porów. W pracy doktorskiej zaprezentowano nowe badania nad wpływem właściwości powierzchniowych, ilości grup tlenowych, na zmianę temperatury topnienia/krzepnięcia wody [74].

W latach 2014-2017 na Wydziale Chemii był realizowany międzynarodowy projekt badawczy Nanostructured Biocompatible/Bioactive Materials, NanoBioMat (FP-7-PEOPLE-2013-IRSES) (koordynator: Anna Deryło-Marczewska) w konsorcjum: Wydział Chemii UMCS, University of Brighton, School of Pharmacy and Biomolecular Sciences, National Technical University of Athens, School of Applied Mathematical and Physical Sciences, Institute of Chemistry of the Academy of Sciences of Moldova, Ioffe Physical-Technical Institute of Russian Academy of Sciences, Institute of Macromolecular Compounds of Russian Academy of Sciences, O.O. Chuiko Institute of Surface Chemistry of NAS of Ukraine. Celem projektu było opracowanie nowych materiałów do zastosowań biomedycznych w oparciu o porowate i nieporowate materiały krzemionkowe, węglowe, kompozytowe, polimerowe, domieszkowane metalami. Badane były między innymi układy do kontrolowanego uwalniania leków, materiały do usuwania zanieczyszczeń i biotoksyn. Wspólnie z grupami z Kijowa i Aten charakteryzowane były różnymi technikami (np. spektroskopia Ramana, XPS, SEM, TEM, FTIR, XRD, TG, XRF, pomiar potencjału dzeta) różne nanomateriały, m.in. nowego typu nanokompozyty cer-cyrkon, tytan-cyrkon na nośnikach krzemionkowych. Potwierdzona badaniami możliwość ukierunkowania syntezy tych materiałów na otrzymanie oczekiwanych struktur o określonych właściwościach powierzchniowych wskazuje na potencjalne możliwości ich wykorzystania np. w katalizie heterogenicznej i innych zastosowaniach. Kolejne badania dotyczyły syntezy, charakteryzowania właściwości powierzchniowych i morfologii materiałów kompozytowych typu nanocząstka/polimer oraz polimerowych nanoukładów zawierających selen pod kątem m.in. zastosowań biomedycznych [75-78].

2. CHROMATOGRAFIA CIECZOWA

Jednym z nurtów badań nad zjawiskami powierzchniowymi, a konkretnie nad adsorpcją z roztworów były studia dotyczące chromatografii cieczowej. Badania te, prowadzone od lat 60 trwają do dzisiaj i są realizowane w kilku kierunkach:

1. badania podstawowe, mające na celu;
 - optymalizację układów chromatograficznych poprzez badanie zależności wartości retencyjnych substancji w chromatografii cieczowej od składu wieloskładnikowych faz ruchomych,
 - powiązanie wartości retencyjnych z wartościami opisującymi procesy zachodzące w układach chromatograficznych,

2. badania nad wpływem sposobu prowadzenia procesu chromatograficznego na sprawność, rozdzielczość i selektywność układów chromatograficznych,
3. badania nad wykorzystaniem chromatografii do przewidywania aktywności biologicznej substancji.

Pierwsze prace dotyczące chromatografii prowadzone były techniką chromatografii planarnej – była to wówczas jedynie dostępna technika w Zakładzie Chemii Fizycznej. Pionierem w tych badaniach był prof. Waksumdzki, prof. Różyło i wsp. (G. Chojnacka, J. Gross). Badania pilotujące dotyczyły separacji różnych grup substancji w układach TLC [79, 80]. Następnie badania koncentrowały się na opisie teoretycznym procesu chromatografii adsorpcyjnej z mieszaną fazą ruchomą oraz optymalizacji procesu chromatograficznego. Prace te dotyczyły analizy wpływu różnych czynników na wartości retencyjne substancji a tym samym na możliwości ich separacji w danych układach chromatograficznych. Badano wpływ:

- rodzaju fazy stacjonarnej na oznaczenie ilościowe w chromatografii [81] oraz parametry retencyjne [81–84],
- składu fazy ruchomej w układach z dwuskładnikową fazą ruchomą na parametry retencyjne, [83, 85–88].

2.1. CHROMATOGRAFIA CIECZOWA - BADANIA PODSTAWOWE

Dla potrzeb optymalizacji układów chromatograficznych zastosowano popularne w końcu lat 70 i 80 XX w. teorie optymalizacji procesu adsorpcyjnej chromatografii cieczerwowej (Ościka [89,90], Snydera – Soczewińskiego [91] i Jarońca [92]) oraz interpretacji występujących w nich parametrów. Badania nad procesem adsorpcyjnej chromatografii cieczerwowej stanowił ważny nurt badań w Katedrze Chemii Fizycznej. Dla potrzeb opisu procesu chromatograficznego prof. dr hab. J. Ościk wyprowadził równanie pozwalające, na podstawie wielkości adsorpcyjnych – stałej równowagi adsorpcji, nadmiaru powierzchniowego aktywnych składników fazy ruchomej, stałej równowagi adsorpcji chromatografowanej substancji przewidzieć wartości retencyjne substancji w danym układzie chromatograficznym – R_M (w przypadku chromatografii cienkowarstwowej) $\log k$ – w przypadku chromatografii kolumnowej. Duża liczba publikacji z tego okresu dotyczy wyznaczania parametrów tego równania oraz powiązania wielkości tych parametrów z fizykochemicznymi właściwościami układów chromatograficznych [93–97].

Realizowane badania doprowadziły do:

- wykazania zależności pomiędzy polem powierzchni właściwej żelu krzemionkowego i wielkościami R_M chromatografowanych substancji oraz wielkościami adsorpcyjnymi tj.: stała równowagi adsorpcji oraz nadmiar

powierzchniowy, występujących w termodynamicznej teorii optymalizacji procesu chromatograficznego Ościka [98, 99] – J.K. Różyło – praca habilitacyjna 1976, I. Malinowska – praca doktorska - 1984.

- określania heterogeniczności powierzchni adsorbentu na podstawie badań chromatograficznych oraz teoretycznych zależności pomiędzy danymi chromatograficznymi a składem dwuskładnikowej fazy ruchomej [100,101] H. Kołodziejczyk – praca doktorska 1987.

Kolejnym aspektem prowadzonych badań była optymalizacja układów w gradientowej nieciągłej chromatografii cienkowarstwowej na podstawie danych retencyjnych chromatografii izokratycznej wyprowadzonych w oparciu o zależności matematyczne. Pozwoliły one na podstawie wartości współczynnika zatrzymania R_F z izokratyczną fazą ruchomą przewidzieć wartości R_F w cienkowarstwowej nieciągłej chromatografii gradientowej [102].

Od lat 70 XX w prowadzone były badania, w których chromatografia służyła do analizy procesów adsorpcyjnych. Badania adsorpcyjne przy pomocy chromatografii oparte były o termodynamiczną teorię procesu adsorpcji Ościka [89, 103, 104].

Chromatografia służyła także jako metoda analizy oddziaływań międzycząsteczkowych w układach chromatograficznych z dwu i trójskładnikową fazą ruchomą [105, 106]. Badania te prowadzone były głównie przez dr hab. B. Ościk-Mendyk i stanowiły podstawę jej rozprawy habilitacyjnej w 1993 r. Opierały się na molekularnym modelu mechanizmu procesu chromatograficznego eksponującym wpływ specyficznych oddziaływań międzycząsteczkowych składników układu chromatograficznego i pozwoliły wywnioskować, że:

- w fazie powierzchniowej dominują „pionowe” oddziaływania międzycząsteczkowe zaadsorbowanych cząsteczek z powierzchnią adsorbentu, oddziaływania „poziome” są pomijane
- w fazie objętościowej występują oddziaływania międzycząsteczkowe pomiędzy jej składnikami prowadzące do powstawania dwucząsteczkowych asocjatów pomiędzy cząsteczkami polarnego składnika fazy ruchomej oraz mieszanych asocjatów (solwatów) cząsteczek chromatografowanej substancji z cząsteczkami bardziej polarnego składnika wieloskładnikowej fazy ruchomej [105, 107].

Wymienione specyficzne oddziaływania międzycząsteczkowe opisane są odpowiednimi stałymi równowagi: reakcji wymiany międzyfazowej $K_{S1(2)}$, reakcji tworzenia autoasocjatów L_2 oraz mieszanych asocjatów (solwatów) C . Wyżej wymienione stałe równowagi powiązано prostoliniową zależnością ze współczynnikiem retencji chromatografowanych substancji w danym układzie chromatograficznym. Na podstawie analizy otrzymanych danych w wielu modelo-

wych układach chromatograficznych stwierdzono, że [108]:

- wartość wyrazu wolnego w równaniu związana jest z wielkością adsorpcji badanej substancji na powierzchni adsorbentu
- wartości nachylenia prostoliniowej zależności pozwalają na ocenę dominującego efektu asocjacji cząsteczek fazy ruchomej.

Ponadto stwierdzono, że autoasocjacja cząsteczek bardziej polarnego składnika fazy ruchomej i asocjacja mieszana są procesami konkurującymi.

Autoasocjacja cząsteczek polarnego składnika fazy ruchomej ma dwukrotnie większy wpływ na dane retencyjne niż asocjacja mieszana.

W latach 80 prowadzono prace mające na celu wykazanie przydatności izokratycznej chromatografii cienkowarstwowej z dwuskładnikową fazą ruchomą jako techniki pilotującej do wysokosprawnej chromatografii kolumnowej. Badania przebiegały w dwóch kierunkach. Jednym z nich była analiza korelacji wartości retencyjnych otrzymanych w chromatografii cienkowarstwowej (w komorach nasyconych Stahla ora komorach „sandwich”) – R_M z wartościami retencyjnymi otrzymanymi techniką HPLC - $\log k$. Drugim – badania możliwości zastosowania termodynamicznego opisu układów chromatograficznych z dwuskładnikową fazą ruchomą – parametrów występujących w tej teorii stałej równowagi adsorpcyjnej w układzie adsorbent-dwuskładnikowa faza ruchoma – $K_{1,2}$ oraz parametru $A_{s(1,2)}$ – opisującego oddziaływanie międzycząsteczkowe w fazie objętościowej. Parametry te otrzymywano w analogicznych układach TLC oraz HPLC i na podstawie ich korelacji wykazano przydatność TLC jako techniki pilotującej dla HPLC [109,110] – praca doktorska M. Janicka – 1993 r.

2.2. OPTYMALIZACJA UKŁADÓW CHROMATOGRFICZNYCH Z TRÓJ- I CZTEROSKŁADNIKOWYMI FAZAMI RUCHOMYMI

Badania w tym temacie obejmowały, w przypadku trójskładnikowych faz ruchomych, optymalizację opartą na zależnościach teoretycznych wartości retencyjnych od składu fazy ruchomej w układach NP i RP [93, 110-115] oraz, w przypadku czteroskładnikowych faz ruchomych – optymalizację metodami chemometrycznymi

Czteroskładnikowe fazy ruchome są uważane za najbardziej efektywne układy do separacji składników mieszanin substancji. Każdy z trzech użytych do konstrukcji fazy ruchomej rozpuszczalników powinien należeć do innej grupy wg klasyfikacji rozpuszczalników Snydera - czwarty rozpuszczalnik (w chromatografii adsorpcyjnej n-heksan lub n-heptan, w chromatografii w odwróconym układzie faz - woda) tzw. moderator, jest używany do regulacji mocy fazy ruchomej (o zerowej sile elucyjnej w stosunku do danego typu chromatografii). Teoretyczne metody optymalizacji takich układów są bardzo skomplikowane. Często dla praktyka stos-

wanie teoretycznych modeli do przewidywania danych retencyjnych w wieloskładnikowych układach faz ruchomych wymaga eksperymentalnego wyznaczenia wielu parametrów, przez co stają się kosztowne i czasochłonne. Z uwagi na wiele ilościowych możliwości składu takiej fazy ruchomej, najlepsze do określenia składu fazy ruchomej okazują się metody chemometryczne. Badano możliwości zastosowania takich metod dla czteroskładnikowych faz ruchomych w układzie adsorpcyjnym stosując jako fazę stacjonarną żel krzemionkowy i tlenek glinu. Optymalizację czteroskładnikowych faz ruchomych prowadzono przy pomocy trójkąta optymalizacyjnego Lehrera oraz przy pomocy opracowanej przez Nyiredy'ego i wsp. metody *PRISMA* [116, 117]. W pracach wykazano, że model *PRISMA* może być stosowany do optymalizacji różnorodnych układów chromatograficznych (*NP* - z fazą stacjonarną SiO_2 oraz Al_2O_3 oraz układach *RP* z fazą stacjonarną C-18, C-8). Wykazano, że przy pomocy metody *PRISMA* otrzymuje się zoptymalizowane układy o lepszych parametrach chemometrycznych niż przy pomocy metody Lehrera.

2.3. BADANIA NAD WPLYWEM PROWADZENIA PROCESU CHROMATOGRAFICZNEGO NA SPRAWNOŚĆ, ROZDZIELCZOŚĆ I SELEKTYWNOŚĆ UKŁADÓW CHROMATOGRAFICZNYCH ORAZ NA ODDZIAŁYWANIA W UKŁADZIE CHROMATOGRAFICZNYM

Oprócz badań podstawowych z użyciem metod chromatograficznych prowadzone badania miały również aspekt praktyczny, a mianowicie dotyczyły one poszukiwaniu nowych technik i układów chromatograficznych.

Jednym z nurtów takich badań było zastosowanie chityny jako fazy stacjonarnej w chromatografii cieczerwowej. Chityna jest, po celulozie, najbardziej rozpowszechnionym w przyrodzie biopolimerem. W swojej strukturze jest podobna do celulozy (zamiast merów glukozydowych zbudowana jest z merów glukozoaminowych lub acetylo-glukozoaminowych). Dlatego też podjęto próbę zastosowania chityny jako naturalnej fazy stacjonarnej w chromatografii cienkowarstwowej. Spośród trzech polimorficznych odmian chityny α , β i γ , jedynie forma α , ze względu na swoje właściwości fizyczne (brak efektu pęcznienia w rozpuszczalnikach organicznych oraz roztworach wodnych), może być używana jako faza stacjonarna w chromatografii. Opracowano metodę preparowania warstw chitynowych – w zależności od użytego rozpuszczalnika do sporządzania suspensji.

Wykazano przydatność stosowania chityny jako fazy stacjonarnej w chromatografii różnych grup związków: barwników histologicznych, aminokwasów, fenolu i jego pochodnych [119] oraz jonów nieorganicznych [118–122]. Obecność na jej powierzchni grup aminowych powoduje, że z powierzchnią chityny silnie oddziałują jony metali przejściowych. Wykorzystując tę właściwość chityny, modyfikowano jej powierzchnię jonami Cd^{+2} , Co^{+2} , Zn^{+2} , Ag^{+1} , Cu^{+2} oraz badano zmiany właściwości powierzchniowych tak otrzymywanych sorbentów. Okazało się, że chityna modyfikowana jonami Cu^{+2} może służyć jako faza stacjonarna do rozdzielania izomerów

optycznych aminokwasów [118] – doktorat D. Gwiss-Chomicz 1987 r.

Praktycznym aspektem badań było określenie w jaki sposób rodzaj techniki chromatograficznej wpływa na rozdział składników mieszanin określonych grup związków: flawonoli, alkaloidów, metabolitów nikotyny, antyoksydantów, kwasów fenolowych [123, 124].

Ważnym nurtem badań było określenie wpływu czynników zewnętrznych na retencje i rozdzielenie składników mieszanin tj:

- ciśnienia, z jakim podawana jest faza ruchoma na płytkę chromatograficzną, a w związku z tym szybkość fazy ruchomej w OPLC [125] – A. Kramek – rozprawa doktorska 2004,
- kondycjonowania płytek, użytej techniki chromatograficznej,
- zewnętrznych pól – magnetycznych i elektrostatycznych.

Badania nad wpływem pola elektrostatycznego na proces chromatograficzny metodą elektrochromatografii planarnej – badania prowadzone przez prof. I. Malinowską i wsp.

Lata dziewięćdziesiąte XX w. to gwałtowny rozwój tej metody, głównie w formie elektrochromatografii kapilarnej. Obecność pola elektrostatycznego w chromatografii cieczerwowej powoduje powstanie w układzie chromatograficznym przepływu elektroosmotycznego, co pozwala na wyeliminowanie ciśnienia w układach elektrochromatografii kapilarnej. Szybkość przepływu elektroosmotycznego jest niezależna od rozmiarów ziaren fazy stacjonarnej, co oznacza, że można stosować wypełnienia o mniejszych średnicach ziaren niż w chromatografii wysokociśnieniowej (HPLC). Ponadto, zastąpienie przepływu ciśnieniowego przepływem elektroosmotycznym pozwala na zwiększenie sprawności układów chromatograficznych w stosunku do układów ciśnieniowych. Sukcesy elektrochromatografii kapilarnej skłoniły do podjęcia prób zastosowania pola elektrostatycznego w chromatografii planarnej.

W badaniach skoncentrowano się na zbadaniu w jaki sposób pole elektrostatyczne wpływa na oddziaływanie w układzie chromatograficznym a w rezultacie na retencje chromatografowych substancji, selektywność oraz sprawność układów chromatograficznych. Proces elektrochromatografii jest procesem bardziej skomplikowanym niż proces chromatograficzny. Oprócz typowych oddziaływań występujących w układzie chromatograficznym, pod wpływem pola elektrostatycznego mogą występować w układzie elektrochromatograficznym dwa zjawiska, które nie występują w klasycznej chromatografii cieczerwowej - elektroforeza i elektroosmoza. Ponadto pole elektrostatyczne może wpływać na oddziaływanie międzycząsteczkowe w układzie chromatograficznym. Wszystkie te czynniki wpływają na retencje chromatografowanych substancji. Elektrochromatografia planarna, w momencie podjęcia badań, była metodą jeszcze bardzo młodą, stosowaną zaledwie w kilku laboratoriach na świecie. Do jej prowadzenia skonstruowano oryginalne zestawy do elektrochromatografii planarnej. Dlatego też ważny był opis zjawisk zachodzących w układzie chromatograficznym podczas rozwijania chromatogramu w polu elektrostatycznym.

Pierwsza praca z naszego ośrodka, która ukazała się w czasopiśmie o obiegu światowym [125] była piątą pracą dotyczącą elektrochromatografii planarnej na świetle. Prowadzone badania wydają się wypełniać pewną lukę, jaka istnieje w doniesieniach z dziedziny elektrochromatografii [126–130].

Ze względu na specyfikę metody elektrochromatografii planarnej stosując pole elektrostatyczne o odpowiednio skierowanych liniach sił, można wyeliminować w układzie przepływ elektroosmotyczny w układzie chromatograficznym. Nie jest to możliwe w elektrochromatografii kolumnowej lub kapilarnej. Badania takie mają charakter badań podstawowych. Istotnym problemem jest określenie w jaki sposób pole elektrostatyczne wpływa na oddziaływania międzycząsteczkowe w układzie chromatograficznym. Często wpływ pola na retencję substancji, sprawność układów chromatograficznych jest przypisywany jedynie kinetyce migracji fazy ruchomej - różnic pomiędzy przepływem laminarnym i elektroosmotycznym. Wynikiem badań nad wpływem pola elektrostatycznego na poszczególne składniki układu chromatograficznego, było wykazanie że pole elektrostatyczne wpływa na:

- właściwości powierzchni fazy stacjonarnej [126],
- retencję i separację chromatografowanych substancji [131]
- kształt plamek (pików) substancji na płytce chromatograficznej [130],
- oddziaływania międzycząsteczkowe w układzie chromatograficznym [129, 132].

Wpływ pola elektrostatycznego na właściwości powierzchni faz stacjonarnych

Zbadano wpływ pola elektrostatycznego na powierzchnię 6 popularnych w chromatografii faz stacjonarnych - adsorbentów (żelu krzemionkowego i tlenku glinu), faz stosowanych w chromatografii *RP* (fazy *RP-18* i silanizowanego żelu krzemionkowego) oraz stacjonarnych faz polimerowych - celulozy i poliamidu. Zastosowanie metody *thin layer wicking* pozwoliło na stwierdzenie, że pole elektrostatyczne wpływa na składowe swobodnej energii powierzchniowej - dyspersyjnej i kwasowo-zasadowej (w ujęciu Lewisa). Na przykładzie układów chromatograficznych, w których występują głównie oddziaływania dyspersyjne, wykazano, że istnieje zależność pomiędzy zmianą składowej dyspersyjnej swobodnej energii powierzchniowej i retencją chromatografowanych substancji. W układach, w których oprócz oddziaływań dyspersyjnych, występują również oddziaływania kwasowo-zasadowe nie stwierdzono zależności pomiędzy zmianami składowej apolarniej swobodnej energii powierzchniowej a retencją chromatografowanych substancji w polu elektrostatycznym. Wpływ pola elektrostatycznego na właściwości powierzchni adsorbentów udokumentowano również poprzez wyznaczenie wartości potencjału dzeta żelu krzemionkowego i tlenku glinu w układach z wodą i metanolem. Przeprowadzono pomiar potencjału dzeta dla układów, na które nie działało pole elektrostatyczne oraz dla układów, w których odpowiednio przygotowana suspensja SiO_2 i Al_2O_3 poddawana była działaniu pola elektrostatycznego o natężeniu 12 kV/cm przez okres 10 i 20 min. Następnie po wyłączeniu pola elektrostatycznego w równych odstępach czasu mierzono potencjał dzeta układu. Oka-

zało się, że potencjał dzeta takich układów różnił się od potencjału dzeta układów, na które pole elektrostatyczne nie działało. Zależał on zarówno od rodzaju cieczy jak i od czasu działania pola elektrostatycznego na układ. Zmiany potencjału dzeta badanych układów po wyłączeniu pola elektrostatycznego mają charakter oscylacyjny. Wpływ pola elektrostatycznego na właściwości powierzchni adsorbentów potwierdziły również dane chromatograficzne. Płytki pokryte warstwą żelu krzemionkowego lub tlenku glinu umieszczano w polu elektrostatycznym o natężeniu 10 kV/cm, następnie już bez pola rozwijano chromatogram. Retencja substancji na warstwach, na które działało pole elektrostatyczne różniła się od retencji na warstwach, na które pole nie działało [127, 128, 133].

Wpływ pola elektrostatycznego na migrację i rozdział chromatografowanych substancji.

Ze względu na to, że pole elektrostatyczne wpływa na właściwości powierzchniowe faz stacjonarnych dlatego też może wpływać na retencję oraz rozdzielanie chromatografowanych substancji. Jeżeli w układzie przeważają siły dyspersyjne ten wpływ jest dobrze widoczny. W układach, w których występują silne specyficzne oddziaływania międzycząsteczkowe również zaobserwowano wpływ pola elektrostatycznego na migrację i rozdział mieszanin substancji. W układach, w których obok oddziaływań dyspersyjnych występują niewielkie specyficzne oddziaływania wpływ pola elektrostatycznego zarówno na separację jak i migrację substancji jest niewielki [125].

Wpływ pola elektrostatycznego na kształt plamek (pików) chromatografowanych substancji.

Zaobserwowano również zarówno w układach adsorpcyjnych jak i podziałowych wpływ pola elektrostatycznego na kształt plamek chromatografowanych substancji. Pole elektrostatyczne wpływa na kształt pików chromatografowanych substancji. Dla wielu substancji pole powierzchni plamki, jej szerokość jest inna w polu elektrostatycznym i bez pola [128].

Wpływ pola elektrostatycznego na oddziaływania w układzie chromatograficznym.

Wpływ pola elektrostatycznego na oddziaływania międzycząsteczkowe w układzie chromatograficznym wykazano przy pomocy teorii optymalizacji dla adsorpcyjnych układów chromatograficznych z dwuskładnikową fazą ruchomą (teorii Ościka, Snydera - Soczewińskiego oraz na podstawie równania Soczewińskiego-Wachtmeistera). Badając zmiany wartości parametrów tych teorii otrzymanych w układach bez pola i rozwijanych w polu elektrostatycznym stwierdzono, że pole elektrostatyczne wpływa na: wartość stałej równowagi adsorpcyjnej układu, oddziaływania w fazie objętościowej układu chromatograficznego oraz na powierzchnię siedzenia cząsteczek chromatografowanych substancji [128,130]. Wspomniane badania prowadzone były w ramach dwuletniego grantu KBN 2000/2002 nr 3 T09A 053 18 i były podstawą rozprawy habilitacyjnej dr. I. Malinowskiej (2001) oraz rozprawy doktorskiej mgr. K. Niezabitońskiej (2015).

Opisane badania pozwoliły na lepsze poznanie zjawisk zachodzących w układach chromatograficznych w polu elektrostatycznym i przez to ułatwiły stosowanie tej metody w celach analitycznych.

Badania nad wpływem pola magnetycznego na proces chromatograficzny - metoda elektrochromatografii planarnej

Następnym, nowym podjętym tematem badawczym była **analiza wpływu pola magnetycznego** na retencję substancji oraz sprawność i rozdzielczość układów chromatograficznych (prof. I. Malinowska i wsp.). Ta tematyka była tematyką nowatorską. W prowadzonych pracach podjęto próbę odpowiedzi na pytanie: w jaki sposób pole magnetyczne może wpływać na właściwości poszczególnych składników układu chromatograficznego – fazy stacjonarnej, fazy ruchomej oraz chromatografowanych substancji. Wpływ pola magnetycznego na chociaż jeden element układu chromatograficznego może spowodować zmianę oddziaływań pomiędzy poszczególnymi składnikami układu a tym samym zmianę retencji substancji. To z kolei może pociągnąć za sobą zmianę rozdziału tj. selektywności czy też sprawności układu chromatograficznego.

W celu sprawdzenia jak pole magnetyczne wpływa na właściwości fazy stacjonarnej postanowiono zbadać składowe swobodnej energii powierzchniowej żelu krzemionkowego w polu magnetycznym. Jako metodę badawczą wybrano metodę *thin-layer wicking* ze względu na to, że metoda ta jest jednym z najnowszych podejść do problemów swobodnej energii powierzchniowej. Ponadto odznacza się dużym podobieństwem w przeprowadzaniu eksperymentu omawianej metody z eksperymentem chromatografii planarnej – w badaniach pomiary chromatograficzne oraz pomiary do metody *thin layer wicking* wykonywano w tych samych komorach, na takich samych płytkach chromatograficznych. Prof. Malinowska w swoich pracach wykazała wpływ pola magnetycznego na właściwości fazy ruchomej. Praktyczny aspekt wpływu pola magnetycznego na retencję i rozdział badanych substancji wykazano porównując rozdział alkaloidów III i IV rzędowych z *Chelidonium majus* L. w takich samych układach chromatograficznych rozwijanych w zewnętrznym polu magnetycznym i bez pola. W polu magnetycznym zaobserwowano inną retencję alkaloidów i lepszy ich rozdział [132] niż bez pola, inne chromatogramy ekstraktów roślinnych [133] oraz związków aktywnych biologicznie [134]. Zbadano również, czy natężenie pola magnetycznego oraz kierunek wektora indukcji wpływa na retencję substancji. Takie badania można prowadzić umieszczając komorę chromatograficzną wewnątrz elektromagnesu nadprzewodnikowego. Zbadano retencję wybranych węglowodorów wielopierścieniowych w polu magnetycznym o indukcji od 0.4 do 3.5 T, w którym wektor indukcji skierowany był równoległe do kierunku migracji fazy ruchomej. Okazało się, że retencja badanych *WVA* zmienia się wraz ze zmianą wartości wektora indukcji pola magnetycznego. Badanie wpływu pola magnetycznego na retencję analizowanych substancji w układach *RP*, w układach chromatograficznych z dodatkiem surfaktanta, dla różnych grup związków organicznych wskazują, że pole magnetyczne może być czynnikiem wpływającym na retencję oraz separację substancji.

Badania nad wpływem pola magnetycznego na retencje związków były prowadzone we współpracy ze Zjednoczonym Instytutem Badań Jądrowych w Dubnej (Rosja) - Laboratorium Fizyki Wysokich Energii. Wynikiem wspomnianej współpracy była realizacja międzynarodowych grantów w latach 2007-2014 (grant **02-0-1065-2007/2014** *Development of the JINR Basic Facility for Generation of Intense Heavy Ion and Polarized Nuclear Beams Aimed at Searching for the Mixed Phase of Nuclear Matter and Investigation of Polarization Phenomena at the Collision Energies to $(S_{NN}^{1/2})$ up to = 11 GeV ZIBJ Dubna (Rosja)*), seria publikacji [132-136] oraz wiele prezentacji na konferencjach krajowych i zagranicznych. Zebrany materiał doświadczalny był podstawą rozprawy doktorskiej M. Studzińskiego (2010).

Badania naukowe były prowadzone również we współpracy z wymienionymi poniżej ośrodkami zagranicznymi i krajowymi:

Z *prof. D.S. Gaibakjanem* z Uniwersytetu w Erewaniu - badania nad zastosowaniem chromatografii cienkowarstwowej do separacji i oznaczania ilościowego jonów nieorganicznych (Re, Mo, V, Au, Se, Te) na żelu krzemionkowym i tlenku glinu. Prace te wykazały przydatność metody *TLC* do wykrywania obecności badanych jonów w próbce, ich identyfikacji oraz oznaczeń ilościowych. Udowodniono również, że *TLC* może stać się metodą specyficzną, pozwalającą na określenie w jakiej formie występuje dany jon w badanej fazie ruchomej (szczególną uwagę zwracano na *pH* fazy ruchomej). Podjęty problem jest ważny w przypadku metali występujących na wielu stopniach utlenienia w postaci jonów prostych lub złożonych [137].

Z *prof. V.G. Berezkinem* z Rosyjskiej Akademii Nauk (Moskwa, Rosja) – współpraca dotyczyła m. in. opracowania nowych metod aplikacji próbek na cienkie warstwy sorbentu, a także wysokociśnieniowej chromatografii planarnej. W ramach tej części badań analizowano rolę fazy gazowej na szybkość migracji fazy ruchomej, parametry: sprawność i rozdzielczość układów chromatografii planarnej [138].

Z *prof. Erno Tyihakiem* z Węgierskiej Akademii Nauk – prace polegały na wyjaśnieniu wpływu formaldehydu na aktywność biologiczną wybranych związków [139].

Z *prof. Nada Perisic-Janjic* z Uniwersytetu w Nowym Sadzie – Serbia – prace związane były z zastosowaniem metod chromatograficznych do określania lipofilowości związków [140].

Wiele prac powstało także we współpracy z:

- Wydziałem Farmacji Lubelskiej Akademii Medycznej,
- Wydziałem Chemii Akademii Rolniczej w Lublinie,
- Wydziałem Farmaceutycznym z Oddziałem Analityki Medycznej Gdańskiej Akademii Medycznej.

2.4 ZASTOSOWANIE CHROMATOGRAFII CIECZOWEJ W BADANIACH BIOMEDYCZNYCH

W drugiej połowie lat 90 zaczęto prowadzić badania nad zastosowaniem chromatografii cieczowej w badaniach biomedycznych. Badania te koncentrowały się na określaniu aktywności biologicznej substancji przy pomocy metod chromatografi-

cznych przy wykorzystaniu:

- biomimetycznych układów chromatograficznych do określania deskryptorów aktywności biologicznej substancji,
- wykorzystaniu różnych podejść teoretycznych oraz metod QSAR i QRAR do określania deskryptorów aktywności biologicznej substancji
- wykorzystaniu zaawansowanych metod statystycznych do opracowania otrzymanych wyników.

Zastosowanie metod chromatograficznych do określania deskryptorów aktywności biologicznej substancji

Badania nad aktywnością biologiczną i farmakologiczną substancji dotyczyły możliwości zastosowania układów chromatograficznych imitujących układy biologiczne do określenia właściwości lipofilowych substancji oraz wyznaczenia, na podstawie danych retencyjnych, wielu deskryptorów aktywności biologicznej substancji.

Pierwsze prace z tej tematyki powstały na przełomie XX i XXI w. Dotyczyły one głównie wyznaczania lipofilowości różnych grup substancji przy użyciu metod chromatograficznych oraz różnych modeli teoretycznych. Badania były prowadzone zarówno dla związków o potwierdzonej aktywności biologicznej oraz dla nowo syntetyzowanych związków [141].

Następnie badania rozszerzono na nowe układy chromatograficzne, w których faza stacjonarna imitowała błonę biologiczną (oprócz fazy *RP C-18*, badania prowadzono w układach z fazami stacjonarnymi *IAM*, cholesterolowymi) oraz w układach chromatografii micelarnej, w której zarówno micelle w fazie ruchomej jak i faza stacjonarna *C-18* imitują błony biologiczne [142–145].

Chromatografia micelarna to chromatografia dobrze pasująca do ogólnie obowiązującego trendu tzw. zielonej chemii. Jest ona metodą chromatograficzną umożliwiającą wyznaczanie równowag w układzie micelarnym (pomiędzy analitem i fazą stacjonarną oraz analitem i micelą na podstawie równania Foleya) dzięki czemu można wyznaczyć wiele deskryptorów aktywności biologicznej związków. Ponadto również dane retencyjne substancji otrzymane w układach *MLC* służyły do wyznaczania wielkości wielu deskryptorów aktywności biologicznej związków (metoda *QRAR*). Uzyskane wyniki porównano z wynikami otrzymanymi na podstawie analizy *QSAR* oraz metodami półempirycznymi. Przy pomocy metod statystycznych (głównie analizy wieloparametrowej) porównano wyniki otrzymane analizowanymi metodami. Badania prowadzono w układach *MLC* z surfaktantami anionowymi i kationowymi oraz w układach z surfaktantem *BRIJ-35*, którego micelle są uważane za jeden z najlepszych modeli błon komórkowych (z tego względu ten wariant metody *MLC* został nazwany biopodziałową chromatografią micelarną - *BMC*). Otrzymane wielkości deskryptorów aktywności biologicznej związków porównano z wynikami otrzymanymi w układach faz odwróconych (*RP-LC*) na fazach stacjonarnych imitujących błony biologiczne – fazy *C-18* oraz *IAM*. Wykazano wysokie korelacje pomiędzy otrzymanymi wartościami deskryptorów lipofilowości substancji w układzie *BMC* oraz *RP-IAM* (fazy stacjonarne

IAM – to fazy będące monowarstwą fosfolipidową) [146]. Badania te pozwoliły na wskazanie alternatywnego do układu *RP-IAM* układu chromatograficznego do wyznaczania lipilowości substancji. Dzięki temu obniża się koszt analizy oraz redukuje zużycie rozpuszczalników organicznych. Przy pomocy chromatografii micelarniej wyznaczono parametry farmakokinetyczne potencjalnych leków przeciwnowotworowych. Prowadzone badania wpisują się w trend badań *in vitro* i *in silico* nad nowymi oraz już poznanymi związkami o aktywności biologicznej i farmakologicznej. Badania te były podstawa pracy doktorskiej mgr. K. Stępnik (2015).

Prowadzone studia nad zastosowaniem różnych metod chromatograficznych rozszerzono o modelowanie różnych deskryptorów aktywności biologicznej substancji, w których oprócz metod chromatograficznych zastosowano modele QSAR, QRAR oraz metody statystyczne. W ten sposób określano barierę krew-mózg potencjalnych leków heterocyklicznych przy użyciu różnych metod chromatograficznych [147, 148]. Badano korelacje otrzymanych deskryptorów aktywności biologicznej na bazie różnych metod chromatograficznych z właściwościami cząsteczkowymi badanych substancji oraz przy pomocy różnych algorytmów *in silico*: triazonów [149] triazoli [144], pochodnych triazyny [137] aktywności antyproliferacyjnej nowych klas związków [150].

Realizowano również prace nad zastosowaniem chromatografii micelarniej do oznaczania stężenia wolnej formy leku w osoczu krwi. Chromatografia micelarna ze względu na zdolność solubilizacji białek w micelach może być stosowana jako metoda *DSI* [151,152]. Zebranie danych chromatograficznych opisujących lipofilowość związków oraz ich deskryptorów aktywności biologicznej ma duże znaczenie zarówno naukowe jak i praktyczne. Naukowe – bo pozwala na podstawie prostej metody badawczej, przy minimalnym zużyciu analizowanych związków określić ich właściwości lipofilowe. Korelacje chromatograficznych parametrów lipofilowości ze współczynnikami podziałowymi $\log P$ obliczonymi na podstawie struktur cząsteczkowych badanych związków pozwalają na określenie skuteczności metod badawczych *in silico*. Praktyczne – bo pozwala na omijanie kosztownych i nie zawsze dokładnych badań wyznaczania $\log P$ w układzie n-oktanol/woda oraz redukuje badania prowadzone *in vitro* [146, 153].

Prowadzone badania nad zastosowaniem różnych metod chromatograficznych rozszerzono o modelowanie różnych deskryptorów aktywności biologicznej substancji, w których oprócz metod chromatograficznych zastosowano modele QSAR, QRAR oraz metody statystyczne. W ten sposób określano lipofilowość [145] barierę krew-mózg potencjalnych leków heterocyklicznych przy użyciu różnych metod chromatograficznych [147, 148].

Zastosowanie metod obliczeniowych i chromatograficznych układów biomimetycznych w oznaczaniu aktywności farmakologicznej związków chemicznych różnego pochodzenia w obrębie OUN

Badania polegały na poszukiwaniu nietoksycznych związków pochodzenia roślinnego (z grupy triterpenów, saponin, alkaloidów) o potencjalnym działaniu neuroprotektynym w tym antyamnezyjnym czy prokognitywnym, które potencjalnie są

skuteczne w terapii chorób neurodegeneracyjnych związanych z upośledzeniem funkcji poznawczych, w tym choroby Alzheimera oraz wyznaczaniu ich parametrów farmakokinetycznych. Wykazano, że można połączyć ścieżki metodologiczne łączące metody obliczeniowe – *in silico* z badaniami *post mortem*. Na tej postawie zaproponowano wyznaczenie wartości parametru dystrybucji substancji w obszarze krew-mózg – $\log BB$, iloczynu przepuszczalności substancji przez barierę krew -0 mózg ($\log PS$), szybkości równoważenia mózg-osocze- $\log PSFb$, frakcji niezwiązanej z białkami osocza – Fu , frakcji niezwiązanej w tkance mózgowej – Fb [154, 155]. Badania te były podstawą pracy habilitacyjnej dr K. Stępnik (2024)

Zastosowanie metod chromatograficznych w badaniu właściwości związków kompleksowych oraz ich lipofilowości.

Kolejnym realizowanym tematem badawczym w ramach zastosowania chromatografii w badaniach biomedycznych było wykorzystanie metod chromatograficznych do analizy oddziaływania związków kompleksowych z powierzchniami różnego typu oraz wyznaczania deskryptorów aktywności biologicznej tych związków. Metale a właściwie ich kationy, pełnią ważne funkcje w metabolizmie organizmów, dlatego też do prawidłowego przebiegu procesów życiowych jest wymagana odpowiednia ich ilość w komórkach. Nie zawsze dieta zapewnia dostarczenie do organizmu odpowiedniej ilości jonów metali. Również organizmy w różnych stanach patologicznych nie są zdolne do ich prawidłowego przyswajania. Dlatego też do prawidłowego funkcjonowania organizmu, konieczne jest dostarczanie jonów metali w postaci suplementów diety. Problem polega na tym, że jony metali w postaci prostych związków nieorganicznych są słabo przyswajalne, a częste ich zażywanie skutkuje problemami związanymi z układem pokarmowym. Obecnie jony metali podawane są w lepiej przyswajalnej formie - chelatów. Nowa generacja takich leków zawiera w swojej cząsteczce aminokwasy – najlepiej aby to były aminokwasy endogenne – zachodzi wówczas podwójna suplementacja substancji potrzebnych do prawidłowego funkcjonowania organizmu. Związki kompleksowe są szeroko stosowane w wielu dziedzinach. Niezależnie od ich przeznaczenia należy zbadać ich możliwości przenikania przez bariery biologiczne ze względu na możliwy kontakt z człowiekiem. Przy pomocy metod chromatograficznych można określić szereg wielkości, które są deskryptorami biodostępności i aktywności biologicznej tych związków.

Oprócz dostarczania jonów biometali w formie kompleksowej, wiele leków podawanych jest w formie kompleksów, w których substancja czynna pełni rolę ligandu. Istnieją udokumentowane badania, że wiele leków w formie kompleksów jest lepiej przyswajalnych oraz, że są one mniej szkodliwe dla układu pokarmowego pacjenta. Dlatego też trwają prace nad związaniem cząsteczek leków z biopierwiastkami w związki kompleksowe. Przy badaniu takich kompleksów duże znaczenie mają metody chromatograficzne z trzech powodów:

1. Pomiar chromatograficzny pozwala na porównanie deskryptorów aktywności biologicznej ligandów i utworzonych z nich kompleksów a więc

określenie wpływu kompleksowania związku aktywnego biologicznie na jego aktywność biologiczną.

Obecnie istnieje wiele algorytmów matematycznych, dzięki którym wstępnie można określić wiele deskryptorów aktywności biologicznej substancji. Jednakże nie ma opracowanych takich algorytmów w stosunku do związków kompleksowych – określenie deskryptorów aktywności biologicznej jest możliwe jedynie na drodze eksperymentalnej.

Wykazano, że rodzaj jonu centralnego kompleksów jedno i dwurdzeniowych ma wpływ na retencję substancji oraz na jej lipofilowość. Takich zależności nie wykazano dla kompleksów trójrdzeniowych. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że rodzaj użytego jonu centralnego ma wpływ na lipofilowość związku a tym samym na jego aktywność biologiczną [156].

2. Badanie, w jakiej formie występuje dany związek kompleksowy w roztworach o różnym pH (co ma duże znaczenia w przewidywaniu aktywności biologicznej takich związków).

Ze względu na małą ruchliwość jonów kompleksowych określenie formy występowania jonów w roztworach o różnym pH jest niemożliwe poprzez pomiary przewodnictwa roztworu. Określenie formy występowania związku kompleksowego jest możliwe przy zastosowaniu metody *RP-LC* poprzez określenie współczynnika retencji substancji w fazach ruchomych o różnym pH . Jednakże dane uzyskane na podstawie analizy współczynników retencji w fazach ruchomych o różnym pH w układach *RP-LC* dają nam informacje jedynie o zmianie polarności kompleksu. Ładunek kompleksu można określić w analogicznych do układów kolumnowych układach chromatograficznych przy pomocy elektrochromatografii planarnej prowadzonej na suchych warstwach sorbentu. W tym przypadku proces chromatograficzny jest prowadzony w polu elektrostatycznym, którego linie są równoległe do kierunku migracji fazy ruchomej. Chromatogram cienkowarstwowy jest rozwijany z dwóch stron – od anody do katody i od katody do anody. Jeśli związek występuje w formie niezjonizowanej retencja substancji w obu stronach – anodowej i katodowej jest taka sama, jeśli w formie jonu – na skutek migracji elektroforetycznej jonu obserwuje się różnice w retencji substancji w stronie anodowej i katodowej.

3. Badanie wpływu pola magnetycznego na lipofilowość substancji.

Badania te związane są z zastosowaniem pól magnetycznych w terapiach, szczególnie tych polegających na ogniskowaniu leków w obszarach zmienionych chorobowo. W takiej terapii lek w postaci kompleksu o właściwościach paramagnetycznych lub zaadsorbowany na nanocząstkach magnetycznych kierowany jest w obszar chorej tkanki. To w polu magnetycznym następuje uwalnianie się leku oraz jego absorpcja. Dlatego też ważne jest określenie czy pole magnetyczne wpływa na przenikalność przez błony ko-

órkowe, wiązanie leku z białkami osocza itp. Badania takie mogą być prowadzone przy zastosowaniu magnetochromatografii. Zastosowanie silnych pól magnetycznych – porównywalnych do pól stosowanych w terapiach, jest stosunkowo proste przy zastosowaniu techniki *TLC* (brak układów elektronicznych, a więc nie ma konieczności silnego ekranowania takich pól). Wykazano, że pole magnetyczne ma wpływ na lipofilowość substancji – zarówno kompleksów jak i związków nieskompleksowanych [133, 157].

UWAGI KOŃCOWE

Opisane studia chromatograficzne wywodzą się z ogólnego nurtu badań nad zjawiskami powierzchniowymi, który stanowi wiodący temat badawczy w Katedrze Chemii Fizycznej. Badania, których podstawą były zjawiska powierzchniowe były prowadzone w wielu kierunkach. Ich inicjatorem, oraz mentorem był prof. A. Waksmundzki. Prof. Waksmundzki zasugerował na początku lat sześćdziesiątych dr J.K. Różyło, zajęcie się chromatografią cieczową. Jedyłą w tych czasach dostępną techniką chromatograficzną była chromatografia cienkowsarstwowa (nie licząc bibułowej). Pierwsze badania z użyciem tej techniki miały charakter typowo eksperymentalny i dotyczyły możliwości separacji substancji w określonych układach oraz określenia zależności parametrów retencji od składu mieszanych faz ruchomych. Następnym etapem było wprowadzenie rozważań teoretycznych, które miały na celu opis procesu determinującego migrację substancji w układach chromatograficznych. Chromatografia w tych badaniach zyskała, oprócz aspektu praktycznego znaczenie jako metoda. Przy jej użyciu można określić wartości określonych wielkości fizykochemicznych, odgrywających istotną rolę w procesie rozdziału chromatograficznego, uwzględniających m.in. parametry sorpcji składników fazy ciekłej, oddziaływania międzycząsteczkowe w tej fazie oraz heterogeniczność energetyczną powierzchni fazy stacjonarnej. Badania te pozwoliły na rozszerzenie wiedzy na temat mechanizmu separacji substancji w chromatografii w normalnym i odwróconym układzie faz. Miały też znaczenie praktyczne, ponieważ służyły do optymalizacji procesu chromatograficznego pozwalając jednocześnie na zastosowanie chromatografii cienkowsarstwowej jako metody pilotującej dla wysokosprawnej chromatografii cieczowej.

Rozwinięcie nowych metod chromatograficznych, w tym metod elektro i magneto-chromatografii pozwala na określenie wpływu takich czynników zewnętrznych jak pole elektrostatyczne i magnetyczne na aktywność farmakologiczną substancji.

Badania prowadzone w różnych układach chromatograficznych i porównanie ich wyników z wielkościami uzyskanymi w sposób konwencjonalny pozwalają na rozszerzenie naszej wiedzy na temat przenikalności danych związków przez membrany biologiczne. Prowadzone studia, wpisują się tym samym w wiodący nurt badań Lubel-

skiej Szkoły Chromatograficznej.

Rozważania nad procesami adsorpcji oraz otrzymywaniem i charakteryzowaniem materiałów do specjalnych zastosowań są systematycznie rozwijane oraz poszerzane o nowe zagadnienia. Najnowszym nurtem badań prowadzonych w powstałej po reformie z 2019 r., nowej Katedrze Chemii Fizycznej, są zagadnienia dotyczące właściwości układów koloidalnych, ze szczególnym uwzględnieniem stabilności zdyspergowanych suspensji ciał stałych w roztworach polielektrolitów [158]. Badania te koncentrują się na określeniu właściwości stabilizacyjno-flokulacyjnych układów.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] M. Jaroniec, A. Deryło, *Chem. Eng. Sci.*, 1981, **36**, 1017.
- [2] M. Jaroniec, A. Deryło, *J. Coll. Int. Sci.*, 1981, **84**, 191.
- [3] M. Jaroniec, J. Ościk, A. Deryło, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 1981, **106**, 257.
- [4] A. Deryło-Marczewska, M. Jaroniec, J. Ościk, A. W. Marczewski, *Chem. Engng. Sci.*, 1985, **40**, 917.
- [5] A. Deryło-Marczewska, M. Jaroniec, J. Ościk, A. W. Marczewski, R Kusak, *Chem. Engng. Sci.*, 1987, **42**, 2143.
- [6] A. Świątkowski, A. Deryło-Marczewska, J. Goworek, S. Biniak, *J. Coll. Interf. Sci.*, 1999, **218**, 480.
- [7] A. Świątkowski, A. Deryło-Marczewska, J. Goworek, S. Błażewicz, *Appl. Surf. Sci.*, 2004, **236**, 313.
- [8] J. Goworek, *J. Coll. Interf. Sci.*, 1991, **144**, 521.
- [9] P. Bräuer, M. Heuchel, *Chemical Thermodynamics*, w monografii „Chemistry for 21st Century” pod red. T. M. Letchera, IUPAC, Blackwell Science, 1999, s. 63-75);
- [10] G. Kalies, P. Bräuer, U. Messow, *J. Colloid Interf. Sci.*, 1999, **214**, 344.
- [11] A. Brandt, M. Bülow, A. Deryło-Marczewska, J. Goworek, J. Schmeißer, W. Schöps, B. Unger, *Adsorption*, 2007, **13**, 267.
- [12] A.W. Marczewski, M. Jaroniec, *Monatsh. Chem.*, 1983, **114**, 711.
- [13] A. Deryło-Marczewska, M. Jaroniec, D. Gelbin, A. Seidel, *Chem. Scripta*, 1984, **24**, 239.
- [14] A. W. Marczewski, A. Deryło-Marczewska, M. Jaroniec, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1988, **84**, 2951.
- [15] A. Deryło-Marczewska, *Langmuir*, 1993, **9**, 2344.
- [16] A. W. Marczewski, A. Deryło-Marczewska, M. Jaroniec, *Chem. Engng. Sci.*, 1990, **45**, 143.
- [17] A. W. Marczewski, A. Deryło-Marczewska, M. Jaroniec, *J. Coll. Int. Sci.*, 1986, **109**, 310.
- [18] A. W. Marczewski, M. Jaroniec, A. Deryło-Marczewska, *Mat. Chem. Phys.*, 1986, **14**, 141.
- [19] A. W. Marczewski, A. Deryło-Marczewska, M. Jaroniec, *Chem. Scripta*, 1988, **28**, 173.
- [20] A. Deryło-Marczewska, J. Goworek, A. Świątkowski, B. Buczek, *Carbon*, 2004, **42**, 301.
- [21] A. Deryło-Marczewska, A. Świątkowski, H. Grajek, S. Biniak, Z. Witkiewicz, *Ads. Sci. Technol.*, 2005, **23**, 867.
- [22] A. Deryło-Marczewska, Świątkowski, B. Buczek, S. Biniak, *Fuel*, 2006, **85**, 410.
- [23] A. Deryło-Marczewska, A. Świątkowski, S. Biniak, M. Walczyk, *Coll. Surf. A*, 2008, **327**, 1.
- [24] A. Deryło-Marczewska, B. Buczek, A. Świątkowski, *Appl. Surf. Sci.*, 2011, **257**, 9466.
- [25] A. Deryło-Marczewska, M. Błachnio, A.W. Marczewski, A. Świątkowski, B. Buczek, *Chem. Engng. J.*, 2017, **308**, 408.
- [26] A. Deryło-Marczewska, A.W. Marczewski, Sz. Winter, D. Sternik, *Appl. Surf. Sci.*, 2010, **256**, 5164.
- [27] A.W. Marczewski, *Appl. Surf. Sci.*, 2007, **253**, 5818.
- [28] A.W. Marczewski, *Langmuir*, 2010, **26**, 15229.
- [29] A. Deryło-Marczewska, *Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości*, Praca zbiorowa pod redakcją Z. Hubickiego, UMCS 2010 (ISBN 978-83-227-3050-8), str. 605.
- [30] A. Deryło-Marczewska, A. W. Marczewski, *Langmuir*, 1999, **15**, 3981.

- [31] A. Deryło-Marczewska, M. Błachnio, A.W. Marczewski, A. Świątkowski, B. Tarasiuk, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2010, **101**, 785.
- [32] M. Błachnio, T.M. Budnyak, A. Deryło-Marczewska, A.W. Marczewski, V.A. Tertykh, *Langmuir*, 2018, **34**, 2258.
- [33] M. Błachnio, A. Deryło-Marczewska, A.W. Marczewski, M. Sęczkowska, *Chemosphere*, 2019, **214**, 349.
- [34] A. Bosacka, M. Zienkiewicz-Strzałka, A. Deryło-Marczewska, A. Chrzanowska, M. Wasilewska, D. Sternik, *Coll. Surf. A*, 2022, **647**, 129130.
- [35] A. Deryło-Marczewska, A. Chrzanowska, A.W. Marczewski, *Mic. Mes. Mater.*, 2020, **293**, 109769.
- [36] A.W. Marczewski, M. Sęczkowska, A. Deryło-Marczewska, M. Błachnio, *Adsorption*, 2016, **22**, 777.
- [37] M. Wasilewska, A.W. Marczewski, A. Deryło-Marczewska, D. Sternik, *J. Env. Chem. Engng.*, 2021, **9**, 105459.
- [38] A. Chrzanowska, A. Deryło-Marczewska, *Int. J. Biol. Macromol.*, 2019, **139**, 531.
- [39] A. Chrzanowska, A. Deryło-Marczewska, P. Borowski, *Appl. Surf. Sci.* 2020, **525**, 146512.
- [40] C. T. Kresge, M.E. Leonowicz, W. J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature*, 1992, **359**, 710.
- [41] S. Komarneni, V. C. Menon, R. Pidugu, J. Goworek, W. Stefaniak, *J. Porous Mater.*, 1996, **3**, 115.
- [42] J. Goworek, W. Stefaniak, *J. Porous Mater.*, 1996, **3**, 121.
- [43] J. Goworek, W. Stefaniak, *Coll. Surf. A*, 1998, **134**, 343.
- [44] J. Goworek, W. Stefaniak, W. Zgrajka, *Mater. Chem. Phys.*, 1999, **59**, 149.
- [45] W. Stefaniak, J. Goworek, B. Biliński, *Coll. Surf. A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2003, **214**, 231.
- [46] J. Goworek, W. Stefaniak, *Colloids and Surfaces A*, 1994, **82**, 71.
- [47] V. M. Gun'ko, O.V. Goncharuk, J. Goworek, *Coll. Surf. A*, 2015, **474**, 52.
- [48] J. Goworek, *American Laboratory*, May, 1998, 58.
- [49] J. Goworek, W. Stefaniak, *Instrumentation Science and Technology*, 1997, **25**, 91.
- [50] J. Goworek, W. Stefaniak, *Instrumentation Science and Technology*, 1997, **25**, 97.
- [51] T. Goworek, K. Ciesielski, B. Jasińska, J. Wawryszczuk, *Chem. Phys. Lett*, 1997, **272**, 91.
- [52] R. Zaleski, W. Stefaniak, M. Maciejewska, J. Goworek, *J. Coll. Interf. Sci.*, 2010, **343**, 134.
- [53] A. Kierys, R. Zaleski, M. Grochowicz, J. Goworek, *Coll. Polym. Sci*, 2011, **289**, 751.
- [54] P. Krasucka, R. Zaleski, K. Skrzypiec, J. Goworek, *Mic. Mes. Mater.*, 2017, **237**, 210.
- [55] J. Goworek, W. Stefaniak, R. zaleski, *Polymer Testing*, 2019, **79**, 105990.
- [56] Z. Surowiec, J. Goworek, J. Ryczkowski, M. Budzyński, M. Wiertel, J. Sarzyński, *Nukleonika* 2007, **52**, 33.
- [57] Z. Surowiec, B. Bierska-Piech, M. Wiertel, M. Budzyński, J. Goworek, *Acta Phys. Polon. A*, 2008, **114**, 1605.
- [58] Z. Surowiec, M. Wiertel, M. Budzyński, J. Sarzyński, J. Goworek, *J. Non-Crystalline Solids*, 2008, **354**, 4271.
- [59] N. A. Yaroshenko, S. I. Trofimenko, Ya. Goworek, Yu. L. Zub, *Russ. J. Phys. Chem.*, 2010, **84**, 1406.
- [60] A. Kierys, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, **6**, 14369.
- [61] J. Goworek, A. Kierys, W. Gac, A. Borówka, R. Kusak, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2009, **96**, 375.
- [62] I. Halasz, A. Kierys, J. Goworek, H. Liu, R. E. Patterson, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 24788.
- [63] R. Zaleski, A. Kierys, M. Dziadosz, J. Goworek, I. Halasz, *RSC Adv.*, 2012, **2**, 3729.
- [64] A. Kierys, R. Zaleski, W. Buda, s. Pikus, M. Dziadosz, J. Goworek, *Coll. Polym. Sci.*, 2012, **291**, 1463.
- [65] A. Deryło-Marczewska, J. Goworek, W. Zgrajka, *Langmuir*, 2001, **17**, 6518.
- [66] A. Deryło-Marczewska, J. Goworek, R. Kusak, W. Zgrajka, *Appl. Surf. Sci.*, 2002, **195**, 117.
- [67] A. Deryło-Marczewska, J. Goworek, S. Pikus, E. Kobylas, W. Zgrajka, *Langmuir*, 2002, **18**, 7538.
- [68] P. Moskał, A. Gajos, M. Mohammed, J. Chhokar, N. Chung, C. Curceanu, E. Czerwiński, M. Dadgar, K. Dułski, M. Gorgol, J. Goworek, B.C. Hiesmayr, B. Jasińska, K. Kacprzak, Ł. Kapłon, H. Karimi, D. Kisieleska, K. Klimaszewski, G. Korcył, P. Kowalski, N. Krawczyk, W. Krzemień, T. Kozik, E. Kubicz, S. Niedźwiecki, S. Parzych, M. Pawlik-Niedźwiecka, L. Raczynski, J. Raj, S. Sharma, S.

- Choudhary, R. Y. Shopa, A. Sienkiewicz, M. Silarski, M. Skurzok, E. Ł. Stępień, F. Tayefi, W. Wiślicki, *Nature Commun.*, 2021, **12**, 5658.
- [69] A. Sienkiewicz, A. Kierys, J. Goworek, *J. Disp. Sci. Technol.*, 2019, **40**, 1396.
- [70] J. Lupa, K. Morlo, R. Dobrowoński, P. Legutko, A. Sienkiewicz, A. Kierys, *Chem. Engng. J.*, 2023, **474**, 145750.
- [71] A. Deryło-Marczewska, A.W. Marczewski, I. Skrzypek, S. Pikus, M. Kozak, *Appl. Surf. Sci.*, 2005, **252**, 625.
- [72] A. Deryło-Marczewska, A.W. Marczewski, I. Skrzypek, S. Pikus, M. Kozak, *Appl. Surf. Sci.*, 2008, **255**, 2851
- [73] W. Gac, A. Deryło-Marczewska, S. Pasieczna-Patkowska, N. Popivnyak, G. Żukociński, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 2007, **268**, 15.
- [74] A. Bosacka, M. Zienkiewicz-Strzałka, A. Deryło-Marczewska, M. Śliwińska-Bartkowiak, A. Sterczyńska, D. Sternik, K. Rotnicki, *Mic. Mes. Mater.*, 2023, **351**, 112477.
- [75] P. Klonos, I.Ya. Sulym, K. Kyriakos, I. Vangelidis, S. Zidropoulos, D. Stenik, M.V. Borysenko, A. Kyritsis, A. Deryło-Marczewska, V.M. Gun'ko, P. Pissis, *Polymer*, 2015, **68**, 158.
- [76] I. Protsak, V. Tertykh, E. Pakhlov, A. Deryło-Marczewska, *Prog. Org. Coat.*, 2017, **106**, 163.
- [77] V.M. Gun'ko, E.M. Pakhlov, O.V. Goncharuk, L.S. Andriyko, Yu.M. Nychiporuk, D.Yu. Balakin, D. Sternik, A. Deryło-Marczewska, *J. Coll. Int. Sci.*, 2018, **529**, 273.
- [78] R. Kozakevych, A. Korobeinyk, Y. Bolbukh, V. Tertykh, L. Mikhalovska, M. Zienkiewicz-Strzałka, A. Deryło-Marczewska, *Appl. Nanosci.*, 2019, **9**(5), 801.
- [79] A. Waksmundzki, J.K. Różyło, A. Ścisłowicz, *Journal of Chromatography A* 1970, **46**, 204.
- [80] B. Ościk-Mendyk, M. Janicka, L. Kwietniewski, *JPC-J. Planar Chromatogr.-Mod. TLC* 2001, **14**(1) 256.
- [81] A. Waksmundzki, J. Różyło, *J. Chromatogr* 1973, **78**, 55.
- [82] J. Różyło, H. Kołodziejczyk, I. Malinowska, *Chem. Anal.* 1984, **29**, 555.
- [83] J. Różyło, *J. Chromatogr.*, 1976, **116**, 117.
- [84] J. Różyło, *J. Chromatogr.*, 1974, **93**, 177.
- [85] J. Różyło, *Chromatographia*, 1975, **83**, 90.
- [86] J. Różyło, G. Chojnacka, H. Kołodziejczyk, *Journal of High Resolution Chromatography & Chromatography Communications*, 1982, **5**, 139.
- [87] L. Kwietniewski, M. Janicka, J.K. Różyło, *JPC-J. Planar Chromatogr.-Mod. TLC*, 1998, **113**, 50.
- [88] J.K. Różyło, M. Janicka, A. Żabinska, A. Niewiadomy, *JPC-J. Planar Chromatogr.-Mod. TLC* 1998, **11**, 433.
- [89] Ościk J, *Przemysł Chemiczny*, 1965, **44**.
- [90] M. Janicka, J. Różyło, *JPC-J. Planar Chromatogr.-Mod. TLC*, 1993, **6**, 362.
- [91] B. Ościk-Mendyk, M. Borowko, *Chromatographia* 2002, **55**, 491.
- [92] M. Jaroniec, J. Ościk, *Journal of High Resolution Chromatography & Chromatography Communications* 1982, **5**, 3.
- [93] J. Ościk, M. Jaroniec, I. Malinowska, *J. Liq. Chromatogr.* 1983, **6**, 81.
- [94] M. Borówko, B. Ościk-Mendyk, *Adsorpt.-J. Int. Adsorpt. Soc.* 2010, **16**, 397.
- [95] J. Różyło, G. Chojnacka, I. Malinowska, *Chromatographia*, 1980, **13**, 215.
- [96] J. Różyło, J. Gross, G. Chojnacka, I. Malinowska, *J. Liq. Chromatogr.* 1980, **3**, 921.
- [97] J. Różyło, I. Malinowska, *Chem. Anal.* 1982, **27**, 469.
- [98] J. Różyło, I. Malinowska, M. Ponieważ, *J. Liq. Chromatogr.* 1983, **6**, 2665.
- [99] J. Różyło, I. Malinowska, M. Ponieważ, *J. Liq. Chromatogr.* 1984, **7**, 2697.
- [100] B. Ościk-Mendyk, M. Jaroniec, J. Różyło, *Chem. Anal.* 1984, **29**, 29.
- [101] M. Jaroniec, J. Różyło, W. Gołkiewicz, *J. Chromatogr.* 1979, **178**, 27.
- [102] J. K. Różyło, I. Malinowska, H. Kołodziejczyk *JPC-J. Planar Chromatogr.-Mod. TLC* 1998, **1**, 235.
- [103] G. Chojnacka, J. Ościk, J. Różyło, *Chromatographia*, 1980, **13**, 109.
- [104] J. Ościk, J. J. Różyło, B. Ościk -Mendyk, M. Jaroniec, *Chromatographia*, 1981, **14**, 95.
- [105] B. Ościk-Mendyk, J.K. J. Różyło, *J. Liq. Chromatogr., Relat. Technol.* 2000, **23**, 2487.
- [106] G. Chojnacka, J. Ościk, R. Kusak, *J. Liq. Chromatogr.*, 1987, **10**, 3547.

- [107] B. Ościk-Mendyk, JPC-J. Planar Chromatogr.-Mod. TLC, 2001, **14**, 178.
- [108] J. K. Różyło, I. Malinowska, M. Ponieważ, Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie, 1984, **318**, 307.
- [109] J. K. Różyło, M. Janicka, J. Liq. Chromatogr., 1991, **14**, 3197.
- [110] M. Borówko, B. Ościk-Mendyk, P. Borówko, J. Phys. Chem., B 2005, **109**, 21056.
- [111] M. Borówko, B. Ościk-Mendyk, J. Chromatogr., Sci. 2005, **43**, 126.
- [112] M. Borówko, B. Ościk-Mendyk, Adv. Colloid Interface Sci., 2005, **118**, 113.
- [113] M. Borówko, B. Ościk-Mendyk, Chromatographia 2004, **60**, 51.
- [114] L. Kwietniewski, M. Janicka, J.K. J. Różyło, Chromatographia, 2000, **52**, 559.
- [115] J. Ościk, J. J. Różyło, J. Gross, I. Malinowska, G. Chojnacka, Chromatographia 1982, **15**, 25.
- [116] I. Malinowska, J. J. Różyło, JPC-J. Planar Chromatogr.-Mod. TLC, 1993, **6**, 452.
- [117] I. Malinowska, J. K. J. Różyło, JPC-J. Planar Chromatogr.-Mod. TLC 1997, **10**, 411.
- [118] I. Malinowska, J. K. Różyło, A. Jamrozek-Manko, JPC-J. Planar Chromatogr.-Mod. TLC 2000, **13**, 37.
- [119] J. K. Różyło, I. Malinowska, D. Gwiss-Chomicz J. Liq. Chromatogr., 1986, **9** (16) 3447.
- [120] J. K. Różyło, D. Gwiss-Chomicz, I. Malinowska JPC-J. Planar Chromatogr.-Mod. TLC, 1988, **1**, 235.
- [121] I. Malinowska, J. K. Różyło, Biomed. Chromatogr. 1997, **11**, 272.
- [122] M. Krauze-Baranowska, I. Malinowska, D. Glod, M. Majdan, A. Wilczańska, JPC-J. Planar Chromatogr.-Mod. TLC, 2009, **22**, 385.
- [123] I. Malinowska, M. Studziński, K. Niezabitowska, M. Gadzikowska, Chromatographia, 2013, **76**, 1327.
- [124] I. Malinowska, M. Gadzikowska, M. Waksmundzka-Hajnos, A. Kramek, JPC-J. Planar Chromatogr.-Mod. TLC, 2005, **18**, 176.
- [125] I. Malinowska, Różyło J.K. JPC-J. Planar Chromatogr.-Mod. TLC, 1998, **11** (6), 411.
- [126] I. Malinowska, JPC-J. Planar Chromatogr.-Mod. TLC, 1999, **12** (6), 408.
- [127] I. Malinowska, Chem. Environ. Res., 2000, **9** (3&4), 264.
- [128] I. Malinowska, JPC-J. Planar Chromatogr.-Mod. TLC, 2001, **11**, 204.
- [129] I. Malinowska, Reversed phase Thin-Layer Chromatography under the Influence of Electric Field, 2001, **10**, 237.
- [130] I. Malinowska, Proceedings of the Georgian Academy of Sciences 2002, **28**, 148.
- [131] I. Malinowska, JPC-J. Planar Chromatogr.-Mod. TLC, 2000, **13** (1), 4.
- [132] I. Malinowska, M. Studziński, H. Malinowski JPC-J. Planar Chromatogr.-Mod. TLC, 2014, **27** (5), 340.
- [133] I. Malinowska, M. Studziński, H. Malinowski, JPC - Journal of Planar Chromatography – Mod. TLC 2017, **30** (2).
- [134] I. Malinowska, M. Studziński, H. Malinowski, M. Gadzikowska, Chromatographia, 2017, **80** (6), 923.
- [135] I. Malinowska, M. Studziński, H. Malinowski, JPC - Journal of Planar Chromatography – Mod. TLC, 2008, **21** (5), 379.
- [136] I. Malinowska, M. Studziński, H. Malinowski, J. Sep. Sci., 2011, **34** (15), 1978.
- [137] D. Gaibakian, J.K. Różyło, M. Janicka, J. Liq. Chromatogr. 1985, **8** (16) 2969.
- [138] V. G Berezkin, R. G. Mardanov, A. A. Moiseev, I. Malinowska, J. K. Różyło JPC-J. Planar Chromatogr.-Mod. TLC 2002, **15** (5) 377.
- [139] M. Janicka, E. Tyihak, A. M. Moricz, B. Ościk-Mendyk, JPC-J. Planar Chromatogr.-Mod. TLC, 2008, **21** (3) 161.
- [140] M. Janicka, N. U. Perisic-Janic, J. K. Różyło, JPC-J. Planar Chromatogr.-Mod. TLC, 2004, **17** (6), 468.
- [141] M. Janicka, JPC-J. Planar Chromatogr.-Mod. TLC, 2007, **20**, 267.
- [142] M. Janicka, K. Sępnik, A. Pachuta-Stec, Chromatographia 2012, **75** (9-10) 449.
- [143] M. Janicka, M. Sztanke, K. Sztanke, J. Chromatogr. A 2013, **1318**, 92.
- [144] M. Janicka, A. Pachuta-Stec, J. Sep. Sci. 2014 **37** (12) 1419.
- [145] M. Janicka, A. Mycka, M. Sztanke, K. Sztanke, Int. J. Mol. Sci. 2021, **22**, 4257.
- [146] K. E. Sępnik, I. Malinowska, Journal of Chromatography A, 2013, **1286**, 127.
- [147] M. Janicka, M. Sztanke, K. Sztanke, Molecules 2024, **29**, 287.

- [148] M. Janicka, A. Śliwiska, M. Sztanke, K. Sztanke, *Int. J. Mol. Sci.* 2022, **23**, 15887.
- [149] M. Sztanke, T. Tuzimski, M. Janicka, K. Sztanke, *Eur. J. Pharm. Sci.* 2015, **68**, 114.
- [150] M. Sztanke, J. Rzymowska, M. Janicka, K. Sztanke, *Arab. J. Chem.* 2019, **12**, 5302.
- [151] K. E. Stępnik, I. Malinowska, *Talanta*, 2016, **153**, 1.
- [152] K. E. Stępnik, I. Malinowska, *Talanta*, 2017, **162**, 241.
- [153] K. E. Stępnik, I. Malinowska, *Biomedical Chromatography* 2017, **31**(4).
- [154] K. Stępnik, W. Kukuła-Koch, W. Płaziński, M. Rybicka, K. Gawęł *Pharmaceuticals* 2023, **16** (9).
- [155] I. Malinowska, A. Wronka, W. Ferenc, *Biomedical Chromatography*, 2017, **31** (5).
- [156] A. Wronka, I. Malinowska, W. Ferenc, B. Cristovao, *Chromatographia*, 2014, **77** (15-17), 1103.
- [157] I. Malinowska, M. Studziński, H. Malinowski, *JPC-J. Planar Chromatogr.-Mod. TLC* 2018, **31** (1), 48.
- [158] E. Godek, U. Maciołek, M. Kosińska-Pezda, Ł. Byczyński, A. Nowicka, E. Grządka, *Chemistry-European Journal*, 2024, **30**, e202303404.

Praca wpłynęła do Redakcji 23 lipca 2024 r.

