



Poznań, 28.08.2015 r.

## RECENZJA

rozprawy doktorskiej Pani mgr Pauliny Wesołowskiej pt.: „Wykorzystanie kationowych surfaktantów tworzących cieczy jonowe w analizie ekstrakcyjnej”

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr Pauliny Wesołowskiej jest opisem badań przeprowadzonych przez Kandydatkę w Zakładzie Chemii Analitycznej, Wydziału Chemii, Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Promotorem rozprawy jest Pan dr hab. Arkadiusz Szymański. Temat pracy wpisuje się w zagadnienia, które są ważne i aktualne zarówno pod względem naukowym jak i praktycznym. Dotyczą one wykorzystania, opracowania i udoskonalenia procesu ekstrakcji jonów metali oraz wytypowanych związków organicznych z próbek wodnych w oparciu o cieczy jonowe jako rozpuszczalniki.

Praca napisana bardzo starannie, poprawnym językiem zawarta jest na 105 stronach i obejmuje wszystkie niezbędne informacje wymagane od tego typu opracowań. Układ pracy jest klasyczny i rozpoczyna się od **Wstępu**. W rozdziale tym Kandydatka krótko naświetla istotę badań nad udziałem metod ekstrakcyjnych w analizie chemicznej, ze szczególnym uwzględnieniem próbek wodnych, w tym pochodzących ze środowiska (wody podziemne i powierzchniowe).

Zagadnienie te szerzej i bardziej szczegółowo Doktorantka omawia w kolejnym rozdziale (**Część literaturowa**), w którym kompetentnie i w szczegółowy sposób analizuje i opisuje wszystkie aspekty technik separacyjnych oraz ich zastosowanie w analityce z uwzględnieniem ekstrakcji próbek gazowych, ciekłych i stałych. Kolejny ważny rozdział tej



części pracy to zebranie i omówienie najważniejszych aspektów zastosowania cieczy jonowych i ich właściwości.

Podsumowując można stwierdzić, że część literaturowa oparta na 60 dobrze wyselekcjonowanych publikacjach, stanowi ważne źródło informacji o stanie wiedzy w obszarze dotyczącym zagadnień, którymi Kandydatka zajmowała się w swojej pracy badawczej.

Główny cel pracy, opisany w rozdziale 3 to opracowanie i optymalizacja metody ekstrakcyjnej w oparciu o cieczy jonowe. Na jego realizację składają się cele cząstkowe, do których można zaliczyć:

- przygotowanie szybkiej, sprawnej i wydajnej ekstrakcji analitu z próbek wodnych;
- spełnienie warunku, by ekstrakcja nie wymagała termostatowania, kosztownej aparatury i umożliwiała przygotowanie kilku próbek jednocześnie, co ma szczególnie znaczenie dla praktycznego wykorzystania opracowywanej procedury;
- za kluczowe i innowacyjne założenie opracowywanej procedury ekstrakcyjnej Doktorantka uznała także spełnienie warunku tworzenia cieczy jonowej w środowisku próbki.

Kolejna część pracy to **Część eksperymentalna**, którą Pani mgr Paulina Wesołowska zawarła na 38 stronach (37-75) i zawiera ona bardzo szczegółowe, a jednocześnie poprawnie zaprogramowane opisy przeprowadzonych badań ilustrowane tabelami, wykresami i rysunkami. Pozwala to na zapoznanie się z tokiem prowadzonych badań i wynikającymi z nich wnioskami. Ponieważ głównym celem badań było opracowanie i optymalizacja ekstrakcji analitów (jonów bizmutu, miedzi, kadmu i ołowiu oraz heminy i dutasterydu) z użyciem cieczy jonowej tworzonej w środowisku próbki należało wybrać i przetestować szereg składowych. Spośród siedmiu przeciwjonów po wstępnych badaniach do dalszych eksperymentów wybrano jon  $\text{ClO}_4^-$ , a także cztery surfaktanty kationowe (chlorek didecyldimetyloamoniowy – DDAC, chlorek benzylodimetylotetradecyloamoniowy – BDTAC, chlorek dioktyldimetyloamoniowy – ODAC oraz chlorek alkilodimetylobenzyloamoniowy – BDAC. W sumie należało przetestować 12 cieczy



jonowych. W kolejnym etapie Doktorantka wyznaczyła krytyczne stężenie micelizacji DDAC co było niezbędne z powodu założenia, że powyżej krytycznego stężenia micelnego (CMC) tworzą się struktury micelarne zdolne do zmykania w swoim wnętrzu cząsteczek analitu. Uzyskane dane wskazały, że co prawda ekstrakcja zachodziła nawet poniżej stężenia krytycznego micelizacji, ale dalsze pomiary i eksperymenty prowadzono powyżej  $0,002 \text{ mol/dm}^3$  DDAC. Przeprowadzone badania konduktometryczne dały podstawę do wniosku o charakterystycznej budowie  $[\text{DDA}][\text{ClO}_4]$  opartej na strukturach warstwowych reagujących dwustopniowo z przeciwjonami, co dobrze ilustruje rysunek 9. W dalszych badaniach w miejsce spektroskopowej analizy emisyjnej ze wzbudzeniem plazmowym korzystano ze spektrometrii UV-VIS jako tańszej, szybszej i bardziej dostępnej co ma znaczenie w przypadku praktycznego wykorzystania procedury analitycznej. Wymusiło to dobór odpowiedniego rozpuszczalnika i spośród przebadanych, do dalszych badań wytypowano aceton i metanol. Kolejnym ważnym parametrem był stosunek surfaktanta do przeciwjonu, co sprawdzono w szerokim zakresie stężeń i w oparciu o uzyskane rezultaty za optymalną wartość przyjęto 10-krotny nadmiar przeciwjonu w stosunku do surfaktanta. W oparciu o pomiary rozpuszczalności w wodzie kompleksu  $[\text{DDA}][\text{ClO}_4]$  określono również minimalną ilość cieczy jonowej zdolnej do ekstrakcji analitu. Przeprowadzono także walidację procedury ekstrakcji w oparciu o oznaczanie jonów bizmutu kompleksowanych bizmutiolem II w środowisku wodnym przy zastosowaniu cieczy jonowej  $[\text{DDA}][\text{ClO}_4]$ . Skuteczność badanej przez Doktorantkę procedury ekstrakcyjnej potwierdziły ponadto wyniki badań, do których wytypowano 11 cieczy jonowych (tabela 12; dziewiąta i dziesiąta ciecz mają tę samą nazwę). W tym miejscu nasuwa się pytanie: dlaczego w kolejnej tabeli (tabela 13) podano wartości analizy elementarnej tylko dla 9 cieczy jonowych?

Jednocześnie ta część pracy dowodzi dobrego przygotowania Doktorantki do prowadzenia badań, ich planowania i bezpośredniego wyciągania wniosków z uzyskiwanych rezultatów, które stanowiły punkt wyjścia do dalszych eksperymentów.

Kolejny rozdział (5) to **Aparatura i odczynniki**, który wg mnie powinien poprzedzać rozdział czwarty.



Następny rozdział to **Podsumowanie** – str. 81 do 83. Ta najważniejsza część pracy napisana jest z dużym wycuciem wagi poszczególnych etapów badań, potwierdzając jednocześnie wiedzę i doświadczenie mgr Pauliny Wesołowskiej w tym zakresie. Zawarte na 3-stronach wnioski w precyzyjny sposób omawiają wyniki przeprowadzonych eksperymentów z naciskiem na rezultaty mające wartość nowości naukowej.

Ostatni rozdział to **Bibliografia** obejmująca 61 publikacji, a należy przy tym zaznaczyć, że dobór cytowanych prac zawiera zarówno najnowsze doniesienia jak i wcześniejsze prace mające kluczowe znaczenie w danym obszarze badań. Tak więc Czytelnik ma pogląd na rozwój badań w danej dziedzinie, począwszy od pierwszych prac po najnowsze. Do pracy Pani mgr Paulina Wesołowska dołączyła spis skrótów i akronimów co bardzo ułatwia lekturę pracy, zbrakło jednak w części zafoliowanej wyjaśnień m.in. dwóch skrótów: DDA i DDAC

#### **Podsumowanie**

Jak wynika z wcześniej podanych informacji, podejście do rozwiązywanego zagadnienia było szerokie i wymagało od Doktorantki przyswojenia i opanowania warsztatu analitycznego we wszystkich aspektach procedury analitycznej: od przygotowania próbki, po opracowanie wyników i ich interpretację. Z zadań tych Pani mgr Paulina Wesołowska wywiązała się, udowadniając tym samym, że jest doświadczonym, pełnym inicjatywy i umiejętności projektowania badań analitykiem. Wnioski wynikające z przeprowadzonych badań są bardzo szczegółowe i dobrze udokumentowane. Doktorantka potrafi także, w sposób przystępny i zarazem kompetentny, zaprezentować wyniki swoich badań, czego najlepszym przykładem jest Jej rozprawa doktorska. Całość (mając na myśli stronę merytoryczną, formalną, graficzną i redakcyjną) oceniam bardzo pozytywnie i uważam, że zostały uwzględnione i spełnione wymagania stawiane rozprawom doktorskim przez „Ustawę o tytułach i stopniach naukowych...” i wnoszę do Wysokiej Rady Wydziału Chemii, Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o dopuszczenie Kandydatki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.