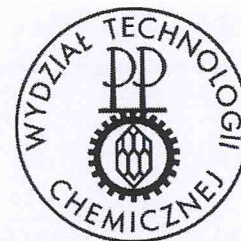




prof. dr hab. inż. Adam Voelkel
POLITECHNIKA POZNAŃSKA
WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ
INSTYTUT TECHNOLOGII I INŻYNIERII CHEMICZNEJ
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań
tel. (61) 665-3687, fax (61) 665-3649
E-mail: Adam.Voelkel@put.poznan.pl
<http://www.fct.put.poznan.pl>



Poznań, dn. 8.08.2019

RECENZJA

pracy doktorskiej mgr Justyny Ziemblińskiej-Bernart

"Zastosowanie technik mikroekstrakcyjnych opartych na cieczach jonowych do wzbogacania wybranych zanieczyszczeń organicznych"

Promotor rozprawy: dr hab. Iwona Maria Rykowska

Promotor pomocniczy: dr Iwona Nowak

Przedstawiona praca doktorska mgr Justyny Ziemblińskiej-Bernart poświęcona jest opracowaniu, optymalizacji oraz zastosowaniu techniki mikroekstrakcyjnej będącej odmianą dyspersyjnej mikroekstrakcji ciecz-ciecz z wykorzystaniem cieczy jonowych. Mgr Justyna Ziemblińska-Bernart przedstawiła jasno sformułowane założenia pracy, które następnie były konsekwentnie realizowane. Konstrukcja i treść wszystkich części pracy jest podporządkowana realizacji przedstawionego celu badawczego.

Podjęte przez Autorkę pracy zagadnienie jest aktualne i istotne zarówno z poznawczego, jak i praktycznego punktu widzenia. Celem było opracowanie procedur pozwalających na wykonanie zadania izolacji mikrozanieczyszczeń organicznych z próbek środowiskowych przy zminimalizowaniu liczby etapów postępowania, skróceniu czasu przygotowania próbki oraz osiągnięciu wyższych współczynników wzbogacenia w porównaniu do dotychczas istniejących rozwiązań. Istotną trudnością w wykonywaniu takich oznaczeń jest fakt, że rozważane zanieczyszczenia występują w ilościach śladowych. Problemem może być także znaczny stopień złożoności matrycy. Mgr J. Ziemblińska-Bernart dokonała starannego doboru warunków pracy zarówno na etapie przygotowania próbki jak i końcowej analizy chromatograficznej. Celem było uzyskanie satysfakcjonujących, wiarygodnych i ekonomicznie zadowalających procedur.

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska liczy 134 strony. Autorka zastosowała w zasadzie klasyczny podział pracy na *Streszczenie, Wstęp, Przegląd literaturowy, zakres i cel rozprawy doktorskiej, Część doświadczalna, Podsumowanie, Literaturę, Spis rysunków, Spis tabel, Spis wykresów, Wyjaśnienia skrótów i nazw zwyczajowych, Dorobek naukowy*. Mgr J.

Ziemblińska-Bernart w swoim opracowaniu posłużyła się bogatą bazą literaturową. W swej pracy wykorzystwała łącznie 229 pozycji, w tym wiele pochodzących z ostatnich kilku lat. We *Wstępie i Przeglądzie literaturowym* mgr J. Ziemblińska-Bernart omówiła obszernie przedmiot i zakres badań. Ciekawy jest rozdział, w którym Autorka przedstawiła zastosowanie cieczy jonowych. Trochę jednak razi kilkukrotne powtarzanie tych samych informacji.

Mgr J. Ziemblińska-Bernart przygotowała i wykorzystwała w badaniach technikę dyspersyjnej mikroekstrakcji ciecz-ciecz do przygotowania próbki do analizy końcowej techniką chromatografii gazowej. Istotną nowością było wykorzystanie cieczy jonowej jako ekstrahenta. W pierwszym etapie badań Autorka opracowała i zoptymalizowała metodę *in situ* IL-DLLME do ekstrakcji fenoli i alkilofenoli. Na podstawie analizy jednoparametrowej określiła optymalne parametry takie jak: zawartość cieczy jonowej (min. 5%) oraz stosunek cieczy jonowej do reagenta w procesie metatezy (chloranu(VII) sodu) – 1:2. Mgr J. Ziemblińska-Bernart określiła także wpływ poszczególnych parametrów na wydajność procesu ekstrakcji. Były to, malejąco, stosunek ilości cieczy jonowej do chloranu(VII) sodu, zawartość cieczy jonowej w próbce, czas ekstrakcji i czas wirowania próbki. Przeprowadzona walidacja metody wykazała jednak, że pomimo wysokiej efektywności ekstrakcji nie gwarantowała oczekiwanego wzbogacenia.

Znacznie lepsze efekty przyniosło opracowanie metody MR *in situ* IL-DLLME. Nowość tego rozwiązania polega na ekstrakcji analitów do cieczy jonowej tworzonej *in situ* w analizowanej próbce w obecności magnetycznych nanocząstek tetratlenku triżelaza. Po zakończeniu etapu ekstrakcji hydrofobowa ciecz jonowa osadzona na powierzchni cząstek magnetycznych (z zawartymi w niej analitami) zbierana jest za pomocą magnesu. W ostatnim etapie anality są przenoszone do 1 ml metanolu lub acetonitrylu. Podobnie jak uprzednio, Autorka dokonała optymalizacji warunków procesu, a następnie walidacji metody. Ta wersja procesu ekstrakcji nie obejmuje etapów wirowania oraz wymrażania, co pozwala na uzyskanie wyższych współczynników wzbogacenia oraz znaczne skrócenie czasu oznaczania. Metoda MR *in situ* IL-DLLME charakteryzuje się dużą wydajnością ekstrakcji oraz wysokim wzbogaceniem fazy ekstrakcyjnej w analit. Konieczne okazało się jednak zróżnicowanie procedury dla oznaczania związków polarnych (fenole, alkilofenole) oraz niepolarnych (WWA). Autorka przedstawiła ciekawe omówienie zalet opracowanej metody w porównaniu z innymi metodami mikroekstrakcyjnymi w rozdziale 5.4.6.

Mgr J. Ziemblińska-Bernart wykorzystwała z powodzeniem opracowaną metodę w wyznaczaniu mikrozanieczyszczeń w próbkach środowiskowych pochodzących z jezior powiatu poznańskiego i gnieźnieńskiego.

Mgr J. Ziemblińska-Bernart jest współautorką 3 publikacji w czasopiśmie z listy filadelfijskiej, 5 w czasopiśmie spoza niej oraz wielu wystąpień konferencyjnych.

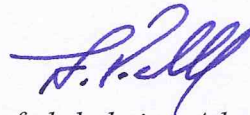
Jak w każdej publikacji naukowej, tak i w pracy doktorskiej mgr Justyny Ziemblińskiej-Bernart znalazły się błędy, uchybienia oraz niefortunne sformułowania. W trakcie lektury omawianej pracy nasunęły mi się następujące uwagi i wątpliwości:

1. W tytule pracy niezbyt szczęśliwe wydaje mi się sformułowanie „... technik mikroekstrakcyjnych opartych na cieczach jonowych...”. Uważam, że techniki są oparte na wykorzystaniu cieczy jonowych i tak powinno to być zapisane.
2. Str. 9 10 linia od góry – „Analiza wymienionych zanieczyszczaczy oraz ich syntetycznych pochodnych w badaniach środowiskowych nie jest, **jak mogło by się wydawać**, łatwym zadaniem.” Po co takie wtrącenie? Komu „mogłoby się wydawać”?
3. Str. 10 linie 3-4 od góry – STYL: „... iż proponowana w pracy badawczej quat-based IL nie była dotychczas stosowane przy użyciu wskazanej metody ekstrakcyjnej.”
4. Str. 43 – Zjawisko micelizacji nie zawsze prowadzi zmętnienia układu oraz rozdziału faz.
5. W całej pracy mgr J. Ziemblińska-Bernart konsekwentnie stosuje termin: „stężenie procentowe cieczy jonowej (5%)”. Tymczasem chodzi o zawartość cieczy jonowej w próbce poddawanej analizie.
6. Str. 76 i następne wykres 3 i następne. Dla wykresu 3: „Wykres zależności współczynników K_1 , K_2 , K_3 i K_4 od wartości odzysku dla fenolu”. ZŁY opis – w zasadzie trudno zrozumieć (z opisu) o co Autorce chodziło. Zazwyczaj na wykresach 2D na osi X umieszcza się zmienną niezależną, a na osi Y zmienną zależną. Z wywodów Autorki zrozumiałem, że przy różnych parametrach procesu określonych za pomocą współczynników K_i uzyskiwano niższe bądź wyższe wartości odzysku. Jest więc wręcz odwrotnie niż Autorka sugeruje w podpisie: w zależności od K_i uzyskuje się różne wartości odzysku.
7. Str. 80 – chyba chodzi o wykres 7 a nie 6.
8. Str. 85 – „w celu wzbogacenia rozpuszczalnik był odparowany do sucha a pozostałość rozpuszczana w 200-500 μ l rozpuszczalnika i poddana analizie chromatograficznej.” Czy to był ten sam rozpuszczalnik? Jeśli nie, to jakie dwa rozpuszczalniki stosowano?
9. Wykresy 8-10 oraz 13 – łączenie linią ciągłą punktów na wykresie jest nieuzasadnione.
10. W pracy jest sporo błędów literowych, braków spacji, co razi.

Wyniki uzyskane przez mgr J. Ziemblińską-Bernart pozwalają na stwierdzenie, że zrealizowała założone cele pracy. Jej pracę doktorską oceniam pozytywnie, pomimo

wskazanych powyżej uwag, wątpliwości i pytań. Zawartość rozprawy doktorskiej wskazuje na znajomość tematu i umiejętność wykorzystania przez Autorkę stosowanego aparatu badawczego.

Stwierdzam, że ta rozprawa doktorska spełnia wymagania ustawy „O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki” z dnia 14 marca 2003 z późniejszymi zmianami. Wnoszę o dopuszczenie rozprawy do publicznej obrony.



Prof. dr hab. inż. Adam Voelkel