

Wydział Chemiczny

Katedra Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii

Politechnika Śląska

Gliwice

RECENZJA

pracy doktorskiej mgr Justyny ZIEMBLIŃSKIEJ – BERNART pt. „Zastosowanie technik mikroekstracyjnych opartych na cieczach jonowych do wzbogacania wybranych mikrozanieczyszczeń organicznych.”

Przedłożona mi do oceny praca wykonana została w Zakładzie Chemii Analitycznej, Wydziału Chemii UAM pod kierunkiem Promotora Pani dr hab. Iwony Rykowskiej. Promotorem pomocniczym była Pani dr Iwona Nowak. Praca dotyczy zagadnień z obszaru ekoanalitiky, które służą rozeznaniu stanu środowiska przyrodniczego i w tej dziedzinie Pracownicy wymienionego Zakładu mają znaczące osiągnięcia.

Celem badań było opracowanie metod wydzielenia fenolu, alkilofenoli, substancji promieniochłonnych i WWA z próbek wód z wykorzystaniem dyspersyjnej mikroekstrakcji ciecz – ciecz opartych na zastosowaniu cieczy jonowych. Badane przez Doktorantkę polichlorowane bifenylole i WWA określane są mianem trwałych zanieczyszczeń organicznych, odpornych na degradację chemiczną i biologiczną. Ponadto bisfenol A- BPA i alkilofenole zaliczane są do tzw. związków endokrynnych, które mogą powodować zaburzenia homeostazy i wpływać na wydzielanie i działanie hormonów. Są to związki często przez analityków oznaczane w próbkach środowiskowych. Z kolei związki promieniochłonne, to takie, które dodawane do kosmetyków pełnią rolę filtrów promieniowania UV. Substancje te mają różną budowę i są klasyfikowane do różnych grup, np. pochodne benzofenonu, triazyny, benzoimidazolu i inne. Oprócz kosmetyków występują również w tworzywach sztucznych, lakierach, gumach i innych wyrobach przemysłowych. Do wód przedostają się bezpośrednio podczas kąpieli lub pośrednio przez oczyszczalnie ścieków. Z założenia powinny charakteryzować się wysoką fotostabilnością, jednak ulegają reakcjom fotodegradacji, reagują z innymi związkami w środowisku lub

z chlorem w basenach. W literaturze pojawia się coraz więcej danych nt. oznaczania filtrów promieniowania UV w wodach morskich, szczególnie z obszarów Europy Południowej i Japonii i wyraźnie obserwuje się sezonowe wahania w natężeniu tego zjawiska.

Ambitnym celem Pani mgr Justyny Ziemblińskiej- Bernart było opracowanie nowych rozwiązań w zakresie technik ekstrakcji analitów z próbek wód, z uwzględnieniem zasad zielonej chemii. Wybrała zatem ekstrakcję z wykorzystaniem niewielkiej ilości rozpuszczalników (Dyspersyjna mikroekstrakcja ciecz – ciecz, DLLME) i ekstrakcję z wykorzystaniem rozpuszczalników przyjaznych dla środowiska, tj. ekstrakcję za pomocą cieczy jonowych (IL- DLLME), określanych jako zielone rozpuszczalniki.

Obszerny przegląd literaturowy w oparciu o 229 pozycji bibliograficznych z ostatnich 20 lat dotyczy charakterystyki cieczy jonowych i metod ekstrakcyjnych z ich zastosowaniem. Szczegółowo omówiono dyspersyjną mikroekstrakcję, klasyczną i jej modyfikacje, a całość ilustrowano odpowiednio rysunkami. Następnie omówiono wybrane organiczne zanieczyszczenia środowiska i przedstawiono ich drogi migracji do wód powierzchniowych. Ta część teoretyczna, wprowadzająca w tematykę rozprawy doktorskiej świadczy o bardzo dobrej orientacji Doktorantki w prezentowanym zakresie wiedzy.

Część badawcza pracy, nazwana „Częścią doświadczalną” podzielona jest na 3 etapy, a całość poprzedza opis materiałów, stosowanych wzorców oraz opis syntezy magnetycznych cząstek tetratlenku triżelaza i ich charakterystykę fizykochemiczną.

I etap obejmował opracowanie techniki ekstrakcji *in situ* IL- DLLME do wydzielania i wzbogacania fenolu i wybranych alkilofenoli i jej optymalizację poprzez analizę jednoparametrową i wieloczynnikową. Szkoda, że nie przeprowadzono aplikacji dla tej metody. W tej części rozprawy Doktorantka pisze, że użycie większej objętości próbki środowiskowej mogłoby pozytywnie wpłynąć na wydajność procesu ekstrakcji. Proszę wyjaśnić, dlaczego tak nie postąpiono?

W II etapie badań ustalono parametry metody MR *in situ* IL – DLLME, a ekstrakcję analitów do cieczy jonowej prowadzono w obecności magnetycznych nanocząstek tetratlenku triżelaza. Badanymi analitami były: fenol, bisfenol A, 4- N –nonylofenol i 4 –tert-oktylofenol oraz 3 organiczne filtry promieniowania UV z grupy benzofenonów (BP1, BP2 i BP3). Po opracowaniu metody ekstrakcji i jej optymalizacji zastosowano ją do oznaczania badanych związków w próbkach wody z jezior.

Na podstawie zamieszczonych chromatogramów i czasów retencji w Tab. 1 widać, że następowała koelucja fenolu i benzofenonu (BP2). Jak więc w tej sytuacji oznaczano te związki? Opracowana metoda z zastosowaniem magnetycznych nanocząstek pozwoliła znacznie skrócić proces ekstrakcji, co ma znaczenie ekonomiczne, a równocześnie zachowane zostały wysokie wydajności procesu.

W III etapie badań, w celu weryfikacji założenia, że stosowana ciecz jonowa może również być zastosowana do ekstrakcji analitów niepolarnych, zastosowano ją do wydzielenia z wody wybranych WWA. Przeprowadzono również walidację metody i wykazano, że w odpowiednich warunkach może być zastosowana do ekstrakcji polarnych i niepolarnych zanieczyszczeń wód.

Część badawcza jest obszerną częścią doktoratu Pani mgr Justyny Ziemblińskiej- Bernart i świadczy o dużym nakładzie pracy eksperymentalnej. Interesującym jest fakt zastosowania cieczy jonowych na etapie przygotowania próbek wód do analizy – wykazała zalety takiego postępowania, tj. prostotę, niewielki koszt wykonania i poprawę efektywności ekstrakcji. Możliwość dowolnego projektowania struktur cieczy jonowych, poprzez odpowiedni dobór kationu i anionu, umożliwia tworzenie związków o ściśle określonych właściwościach fizykochemicznych, dostosowanych do potrzeb eksperymentu.

Za najważniejsze dokonania Doktorantki, będące nowością naukową, uważam opracowanie skutecznej i wydajnej techniki ekstrakcji organicznych zanieczyszczeń środowiska techniką MR *in situ* IL – DLLME. Wszystkie etapy badań wymagały systematycznych pomiarów dla zmiennych parametrów procesu, jak np. stężenia cieczy jonowej, stosunku molowego cieczy do wymiennicza anionu, czasu ekstrakcji czy wirowania, optymalnej ilości tlenu żelaza. Należy również podkreślić rodzaj badanych analitów, co szczególnie przy rosnącym zanieczyszczeniu wód filtrami promieniowania UV, stwarza konieczność dysponowania skutecznymi metodami ich oznaczeń. Przeprowadzono walidację opracowanych metod i zastosowano do analizy wybranych próbek rzeczywistych, co może umożliwić transfer metody do określonych laboratoriów zajmujących się analityką wód powierzchniowych.

Jak w każdej recenzowanej pracy można doszukać się pewnych uchybień i zdaniem recenzentów jest poddać je ocenie i dyskusji. Wywiązując się z tego obowiązku proszę o wyjaśnienie:

- Dlaczego w Tab. 6 na str. 82 podano zakres liniowości dla oznaczania 4-t-OPhOH od 10.4 do 124.7 [mg/L], jeśli LOQ dla tego związku wynosi 25,0 [mg/L]?
- Proces walidacji proponuję uzupełnić o badania precyzji pośredniej i koniecznie o efekty matrycowe
- W opisie oznaczania zawartości fenoli i benzofenonów w próbkach środowiskowych (str 97) brak jest informacji jakie ilości wody pobierano z jezior. Brak również informacji w Tab.8 i 9 ile pomiarów wykonano dla każdej z pobranych próbek.
- Proszę wyjaśnić dane z tab.10 – podaje Pani dla swojej pracy zakres liniowości dla benzofenonów od 2,5 – 12, 5 µg/L, podczas z tab. 7 wynika, że wartości oznaczeń są w µg/mL, czyli w mg/L .

Przytoczone uwagi i wątpliwości nie podważają w żadnej mierze dużej wartości rozprawy i mojej pozytywnej oceny. Na tym etapie przewodu pozwalają zweryfikować pewne dane przed dalszym publikowaniem wyników. Część wyników została już opublikowana w dobrych czasopismach o obiegu międzynarodowym i czasopismach krajowych oraz prezentowana na konferencjach .

Reasumując , uważam ,że praca doktorska Pani Justyny Ziemblińskiej - Bernart zawiera bogaty i wartościowy materiał. Doświadczenia były dobrze zaplanowane i wykonane. W wykonanej pracy stwierdzam aktualność tematyki i zastosowanie nowoczesnych metod badawczych, zgodnie z zasadą zielonej chemii analitycznej. Szczególną wartość pracy upatruję nie tylko w opracowaniu konkretnych metod lecz w ustaleniu zasad postępowania przy opracowywaniu procedur analitycznych dla złożonych i trudnych analitycznie próbek środowiska przyrodniczego.

Uważam , że w świetle obowiązujących przepisów (Ustawa z dnia 14 marca 2003 roku „O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z uzupełnieniami) przedstawiona do recenzji rozprawa spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim i wnoszę do Wysokiej Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o dopuszczenie Pani mgr Justyny Ziemblińskiej – Bernart do dalszych etapów postępowania celem uzyskania stopnia doktora nauk chemicznych.

