



UNIwersytet
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

**Recenzja pracy doktorskiej
Pani mgr Laury Katarzyny Trzonkowskiej**

**p.t. POLIMERY Z ODWZOROWANYMI JONAMI – NOWE SORBENTY DO
ANALIZY SPECJACYJNEJ CHROMU W PRÓBKACH
ŚRODOWISKOWYCH**

przygotowanej pod promotorską opieką Pań:
**prof. dr hab. Beaty Godlewskiej-Żyłkiewicz jako promotora
i dr Barbary Leśniewskiej jako promotora pomocniczego**

**praca została wykonana na
Wydziale Biologiczno-Chemicznym
Uniwersytetu w Białymstoku**

Wydział Chemii

Praca ma klasyczny układ - liczy 207 stron, zawiera 55 rysunków, 38 tabel i 225 odsyłaczy literaturowych. Należy tu jeszcze podkreślić, że liczne rysunki o tym samym numerze obejmują szereg wariantów różnicowanym symbolami literowymi. W literaturowej części pracy na 70 stronach w czterech rozdziały autorka pracy omówiła.

- występowanie chromu w środowisku naturalnym oraz jego właściwości chemiczne, obszary zastosowania chromu oraz źródła jego emisji do środowiska, wpływ jego związków na organizmy żywe, a także problemy związane ze specjacją chromu w środowisku naturalnym, stabilnością form oraz procesami ich przekształceń. (strony 11-16)
- W rozdziale „Specjacja chromu w środowisku przyrodniczym” doktorantka zdefiniowała pojęcie specjacji, omówiła schematy i reakcje przejść specjacyjnych, a także dokonała przeglądu metod specjacji chromu z uwzględnieniem ekstrakcyjnych i chromatograficznych technik rozdzielania analitów przed ich oznaczaniem technikami spektrometrycznymi. (strony 17-42)
- W kolejnym rozdziale Pani Trzonkowska opisała zasadę selektywnego zateżnienia z zastosowaniem polimerów z dopasowaniem miejscami dla jonów. Rozdział ten zawiera schematy prowadzące do odwzorowania jonowego w polimerach oraz metody polimeryzacji. Autorka pracy omówiła w nim także wpływy poszczególnych odczynników na właściwości polimerów oraz metody oceny ich parametrów fizykochemicznych. Strony 43-66
- W ostatnim z tej części rozdziałów doktorantka zamieściła przegląd literatury dotyczącej zastosowania polimerów dopasowanych jonowo do rozdzielania jonów chromu techniką ekstrakcji do fazy stałej. Strony 66-81.

Ta część jest imponująca, przygotowana bardzo starannie i pięknie od strony graficznej. Jednak będąc w roli recenzenta miałbym kilka pytań i uwag głównie o charakterze językowym:

1. Tabela 1. Jakie jest źródło fotografii?
2. Doktorantka stosuje jako synonimy słowa „niski” zamiast mały, „wysoki” zamiast duży – niski lub wysoki może być poziom danej wartości.
3. Autorka pracy niewłaściwie też stosuje słowo „matryca” w miejscach gdzie powinno być „wzorzec” – ang. Template – szczególnie w Rozdziale 1.4. Słowo „matryca” pojawia się też poprawnie w odniesieniu do struktury polimeru.

Kolejno, na stronach 83-84 doktorantka sformułowała cel pracy. Chociaż w rozdziale tym zawarte są autentycznie cele do zrealizowania, to jednak,

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl

WPLYNĘŁO DO DZIEKANATU
Białystok, dnia 12.06.2019



uwzględniając szeroki opis zawarty w części literaturowej, niepotrzebnie występują w nim powtórzenia i komentarze, czyniąc go nieco rozwlekłym.

Badania własne rozpoczynają się rozdziałem „Metodyka badań”, w którym na początku wymieniono zastosowaną aparaturę i odczynniki, a także roztwory stosowane na różnych etapach badań i do weryfikacji poprawności analiz. Kolejno zdefiniowano terminy i przedstawiono wzory stosowane w pracy. W części III.3 przedstawiono charakterystykę i wyniki badań optymalizacyjnych, pod kątem oznaczania chromu techniką GFAAS. Kolejny istotny rozdział (III.4.) to **kompletny** opis przygotowania i badania polimerów z odwzorowanymi jonami.

Całość tej części jest imponująca, jednak i tu szczególnie w podrozdziale III.4.3. pojawiają się niezbyt poprawne lub błędne określenia:

1. W miejscu „efektywność odwzorowania” (w tytule i dalszej części rozdziału) powinien być raczej stosowany termin „efektywność wbudowania” – gdyż ten parametr rzutuje na liczbę miejsc aktywnych. „Efektywność odwzorowania” kojarzy się raczej z selektywnością,
2. W rozdziale tym autorka pracy użyła też sformułowania „Cykl roztwarzania powtórzono dwukrotnie”. W kontekście całego akapitu jest to niejasne – rodzi się pytanie: czy próbki po pierwszym roztwarzaniu (a właściwie mineralizacji) pozostały nie do końca roztworzone?
3. Ponadto, w rozdziale III.4.4. doktorantka dwukrotnie błędnie stosuje termin „objętości” w miejscach gdzie powinny być „pojemności”.
4. W rozdziale III.5. podano procedurę „wydzielania jonów Cr(III)” – zawiera ona jednak elementy badane i ustalane na dalszych etapach prac badawczych (np. strona 138), stąd pytanie: od którego etapu badań sorbentów stosowano przemywanie złoża po sorpcji? – Wydaje się, że rozdział taki powinien być na zakończenie badań nad optymalizacją sorpcji.

Wydział Chemii

Rozdział IV pracy to badania fizykochemiczne uzyskanych polimerów. Strony 113-158. Ta część podobnie jak poprzednie jest imponująca i szeroko udokumentowana. Niemniej jednak można i tu mieć kilka uwag:

1. Konkluzja do pierwszego z badań techniką FT-IR zapisana na stronie 114 jest niejasna – gdyby tylko niewielka ilość chromu(III) została wbudowana w polimer, trudno by było uchwycić różnice między IIP a CP – potwierdzają to uwagi na stronach 115, 116, 117, 118/119, 119, 120/121, 122 i konkluzja ze strony 123.
2. W przypadku badania morfologii polimerów sięgnięto tu po zaawansowaną technikę jaką skaningowa mikroskopia elektronowa. Może istotne byłyby tu analiza twardości dla materiałów przed rozdrobnieniem, analiza sitowa lub analiza sedymentacyjna dla porcji rozdrobnionych w takich samych warunkach, bo i tak do dalszych prac należało wybrać odpowiednią frakcję.
3. W przypadku badań technikami BET i BJH mam uwagę do graficznej prezentacji wyników rys. 38 ale także i rys. 40. Rozmiarów porów dla różnych polimerów zilustrowano poprawnie diagramem słupkowym, natomiast objętości (pojemności) porów wykresem łączącym punkty danych (powinno też być wykresem słupkowym). W przypadku, prezentacji danych dla parametrów o nieciągłej zmianie - tu poszczególne polimerów, tylko wykres słupkowy jest odpowiedni.
4. Odwrotna sytuacja pojawia się np. przy prezentacji wpływu pH na sorpcję na określonych polimerach (rys. 41, 42, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49) – tu zmienna (pH) ma charakter ciągły i choć pomiary wykonano przy określonych wartościach, równie dobrze można by dołożyć punktów pomiędzy nimi –

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



- dopasować funkcję, poszukać trendu, czy nawet poszukać jej ekstremum – największa zmierzona wartość niekoniecznie jest maksymalną możliwą.
5. W rozdziale IV.2.1. strona 137 pojawia się pewna nadinterpretacja w oparciu o wielkość retencji „... polimery IIP przygotowane z zastosowaniem styrenu będą charakteryzować się wyższą selektywnością ...” Tak może być, jednak generalnie, wielkość pojemności sorpcyjnej nie ma prostego przełożenia na selektywność.
 6. W rozdziale IV.2.1. Strona 144 pojawia się nieścisła interpretacja dla wpływu prędkości (rys. 49) na sorpcję, a mianowicie „Wzrost prędkości przepływu próbki przez polimery powoduje nieznaczny spadek zatrzymywania analitu..” – powinno być *Dalszy wzrost*, gdyż wzrost prędkości przepływu do 1 mL/min powoduje wzrost efektywności zatrzymywania.
 7. W rozdziale IV.2.2. strona 146, dla wyników z zastosowaniem jako eluenta roztworu 0,2 mol/L EDTA pojawia się interpretacja „10% spadek jej efektywności, co wynika z podwyższenia czułości pomiarów Cr(III) w EDTA w stosunku do roztworów wodnych” – jest to niespójne i rodzi pytanie czy oznaczając chrom w tych eluatach stosowano we wzorcach matrycę EDTA tj czy np. rozcieńczano je roztworem eluenta? Podobne pytania rodzą się przy analizach opisywanych w dalszej części pracy
 8. W tym samym rozdziale omawiając badania nad zastosowaniem kwasu octowego jako eluenta, pojawiają się (dwukrotnie) zwroty „roztwory o różnym stężeniu” – nie powinno się tej formy stosować, gdyż stosowano roztwory o konkretnych (stałych) stężeniach dla określonych polimerów. Pobieźna analiza zaprezentowanych tu danych wskazuje, że w granicy błędu nie było różnic między efektywnością eluentów o stężeniu 0,5 i 1,0 mol/L.
 9. Dalej, prezentując wpływ prędkości przepływu na elucję (Rys. 52) powinno się stosować wykresy jak dla zmiennej ciągłej.
 10. Ostatnie zdanie w tym rozdziale (str. 148) jest niejasne: „Spadek prędkości” – względem jakiej wartości?, „jej wzrost” – znowu względem jakiej wartości?
 11. W rozdziale IV.2.3. (str. 149) jest „Na podstawie pomiaru absorpcji...”, a powinno być *Na podstawie wyznaczonych stężeń*.
 12. Do tego rozdziału rodzi się pytanie „czy pod kątem późniejszych zastosowań oceniono stężenia – stosunki stężeń badanych jonów w realnych wodach?”
 13. W stosunku do tabeli 24 przydałoby się wyjaśnienie dlaczego w niej nie ma dla pierwszych 4 polimerów wyników dla Ni(II)?. Tu ciekawy komentarz odnośnie wyników zamieszczonych w tabeli zaburza obraz selektywności względnych ukazujący fakt że polimery kontrolne wykazywały się również dobrą selektywnością i w tym przypadku IIP-fen(4 ACN)ST-4VP-AIBN, w mojej ocenie, wydaje się selektywniejszym polimerem z odwzorowanymi jonami.
 14. W rozdziale IV.2.4. stwierdzenie „Prawdopodobnie w takiej ilości jony Cr(III) adsorbowane są w sposób specyficzny w utworzonych miejscach aktywnych polimeru.” nawet ze słowem „prawdopodobnie” jest nadinterpretacją.
 15. Z kolei, wstęp do graficznej prezentacji wyników na Rys. 53 sugeruje, że zobaczą zależność między pojemnością sorpcyjną, a rozmiarami i objętością porów. Tymczasem jest to prezentacja wyników z tabeli 25 w innej formie – bez nawiązania do danych z rysunków 38 i 40 nic to nie wnosi.

Komentarz na marginesie badań porowatości i pojemności porów: *Wydaje się że metody BET BJH dostarczają bardzo cennych informacji poznawczych dla relacji między odczynnikami stosowanymi do kompleksowania chromu(II) i do budowania polimerów, jednak niskotemperaturowa adsorpcja/desorpcja azotu*

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



może nie mieć przełożenia na parametry te dla jonów Cr(III) w roztworze. To zbadano i opisano w pracy szczegółowo w rozdziale nad sorpcją.

Rozdział V pracy (strony 159 – 172 to badania nad zastosowaniem wybranych, dobrze rokujących polimerów w analizie. Podrozdział V.1. to charakterystyka analityczna metod.

1. W rozdziale tym już zaraz na początku pojawia się określenie „po wstępnym wydzieleniu” – powinno być po *zateżeniu* – co obejmuje sorpcje i desorpcje. Są metody, w których jest tylko wydzielenie, ale wówczas oznacza się analit wprowadzając go razem z sorbentem do układu i zużywając sorbent bezpowrotnie. Termin „wydzielanie” jest niestety stosowany zamiennie do *zateżania* w wielu miejscach.
2. Oceniając liniowość metod z *zateżaniem* mam ogólną uwagę, o której chciałbym podyskutować w trakcie obrony. Moim zdaniem, istotna, w tym przypadku, jest tylko ocena liniowości metody (techniki) oznaczania analitu w środowisku eluenta. Procesem *zateżania* możemy bowiem sterować prawie dowolnie – poruszając się w zakresie pojemności sorpcyjnej kolumny tak, aby w efekcie końcowym uzyskać stężenie mieszczące się w prostoliniowym zakresie kalibracji. W analizie próbek środowiskowych nie znamy stężeń analitów i nie możemy założyć z jakiej objętości próbki będziemy prowadzić sorpcję. Dla innych parametrów walidacyjnych oczywiście należy uwzględnić proces *zateżania* choć i w tym przypadku wartości te mogą zależeć od objętości próbki i związanego z nią czasu sorpcji.
3. Terminu „wzbogacania Cr(III)” (strona 162 i dalsze) też nie lubię – to forma żargonu – skrótu myślowego – poprawnie byłoby *zateżania*
4. Istotna literówka? Strona 162 ostatnia linia. Badania nad selektywnością są opisane w rozdziale IV nie w VI.
5. Stwierdzenie na stronie 164 „Natomiast, w przypadku mieszanin zawierających 2,5-krotny i 5-krotny nadmiar jonów Cr(III) w stosunku do Cr(VI), odzysk spada do 60%, a nawet 40%.” Jest dość dziwne, a dalsze wyjaśnienie niewystarczające. Nie można pracować w warunkach przekroczenia pojemności sorpcyjnej – albo należy wziąć więcej sorbentu, albo podawać na kolumnę mniej roztworu, czy bardziej rozcieńczony roztwór. Przecież w realnych próbkach o te miejsca konkurować mogą również inne jony.
6. Badanie dokładności przeprowadzono poprawnie, jednak w tym przypadku ciekawe by było, jakie były stężenia innych, potencjalnie konkurujących jonów?
7. Nie ma czegoś takiego jak „Ilościowy odzysk” – jest po prostu *Odzysk*.
8. Rozdział V.2. To badania nad zastosowaniem wybranych polimerów w analizie specyjnej chromu. Tu mam uwagę tylko do określenia „zawartość chromu” – powinno być *stężenie chromu*. Termin „zawartość” określa ilość w jakiejś całości np. cukru w pączku itp. Jeśli to przeliczymy na masę obiektu lub jego objętość, to mamy stężenie.
9. Już miałem zapytać „jaka jest selektywność filtra MAXTRA+?”, ale autorka pokazała to w tabeli 34 – czyli żadna – więc nie powinno się go stosować.
10. W przypadku oznaczania chromu w naparze herbaty istotna wydaje się ta część wykorzystująca wodę dejonizowaną – tu może cenne byłoby podanie granicy oznaczalności, bo to że można oznaczyć 10 ng/mL pokazuje już odzysk.
11. Wnioski z całości badań nad wpływem różnych substancji stosowanych do syntezy polimerów i odwzorowywania w nich miejsc selektywnych dla Cr(III)

Wydział Chemii

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl

zebrana w rozdziale VI. Jest on bardzo rozbudowany i ma więc on charakter podsumowania.

Rozprawa doktorska zakończona jest rozdziałem „Podsumowanie i wnioski”. Jest to znowu podsumowanie zakresu badań, co prawda inne bo bardziej syntetyczne, niż w rozdziale VI.

Tu należy podkreślić, jako istotne osiągnięcie pracy, powiązanie wpływu poszczególnych reagentów reakcji polimeryzacji z właściwościami otrzymanych polimerów, jako całości oraz z ich selektywnością.

W dyskusji stwierdzono, że otrzymanie selektywnych polimerów z odwzorowanymi jonami Cr(III) zależy przede wszystkim od dobrania odpowiedniego ligandu kompleksującego jony Cr(III) i monomeru funkcyjnego. W tym zakresie wykazano, że synteza polimeru z zastosowaniem 1,10-fenantroliny jako ligandu kompleksującego oraz styrenu i diwinylobenzenu, w obecności 2,2'-azobisizobutyronitrylu i acetonitrylu pozwoliła na otrzymanie nowego materiału sorpcyjnego o dobrej selektywności w stosunku do form Cr(III)/Cr(VI), który mógłby być wykorzystany do wydzielania jonów Cr(III) z próbek wody wodociągowej w celu ich specjacji.

W podsumowaniu tym podkreślono też jak duży wpływ na selektywność polimerów ma również rodzaj użytego rozpuszczalnika, który odpowiada za utworzenie w strukturze polimeru porów umożliwiających łatwy dostęp analitu do miejsc aktywnych.

Faktyczne wnioski pojawiają się dopiero na stronie 200 pracy, a i tu wymieszane są z ogólnymi spostrzeżeniami.

Pomimo przedstawionych nielicznych uwag krytycznych dotyczących redakcji tekstu i stosowanych terminów przedstawiona do recenzji praca jest merytorycznie bardzo dobra i spełnia wymagania wymienione w art. 13 Ustawy o stopniach i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule z zakresu sztuki z dnia 14 marca 2003 roku z późniejszymi modyfikacjami.

W związku z powyższym składam wniosek do Wysokiej Rady Wydziału Biologiczno-Chemicznego Uniwersytetu w Białymstoku o przyjęcie pracy i dopuszczenie Pani mgr Laury Katarzyny Trzonkowskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Recenzowana praca jest nie tylko bardzo dobra – jest wyróżniającą się i dlatego składam wniosek do Wysokiej Rady Wydziału Biologiczno-Chemicznego Uniwersytetu w Białymstoku o wyróżnienie pracy Pani mgr Laury Katarzyny Trzonkowskiej.

Kraków, 7 czerwca 2019 r

Dr hab. Stanisław Walas, prof. UJ



UNIwersytet
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Wydział Chemii

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl