

RECENZJA

osiągnięcia naukowego zaprezentowanego w formie cyklu 12 publikacji naukowych, opublikowanych w latach 2013-2023 zatytułowanego: „*Nowe rozwiązania w technikach izolacji i wzbogacania śladowych ilości zanieczyszczeń środowiska*” Pani dr Justyny Werner w postępowaniu o nadanie stopnia doktora habilitowanego w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki chemiczne.

Podstawa opracowania recenzji: Pismo Dziekan Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej prof. dr hab. inż. Ewy Kaczorek z dnia 27 czerwca 2023 roku Uchwała nr RD-11/1/2023 Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Poznańskiej z dnia 16 maja 2023 r. oraz pisma Rady Doskonałości Naukowej z dnia 26 kwietnia 2023 roku (DRKN.Z6.400.32.2023).

1. Informacje wstępne

Ocenę postępowania habilitacyjnego przeprowadzono w oparciu o wymagania określone w art. 219 ust. 1 punkt 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku „*Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce.*” Przesłana dokumentacja zawierała autoreferat oraz wykaz osiągnięć zawierający wszystkie elementy niezbędne do przeprowadzenia oceny osiągnięcia naukowego.

Pani dr Justyna Werner stopień doktora nauk chemicznych w zakresie chemii uzyskała w dniu 20.03.2009 r. decyzją Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Promotorem rozprawy doktorskiej zatytułowanej „*Synteza i właściwości fizykochemiczne pochodnych alkilotriamin wykazujących aktywność przeciwdrobnoustrojową*” był prof. dr hab. Bogumił Brycki. W 2010 roku Kandydatka rozpoczęła pracę w charakterze asystenta w Zakładzie Chemii Ogólnej i Analitycznej, Instytutu Chemii i Elektrochemii Technicznej Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej, od roku 2014 jest zatrudniona na stanowisku adiunkta.

2. Dorobek naukowy Kandydatki

Całkowity dorobek naukowy Kandydatki - zgodnie z wnioskiem - obejmuje 32 oryginalne prace naukowe, w tym 26 artykułów naukowych opublikowanych w czasopismach naukowych (23 prace ujęte w bazie Journal Citation Reports (JCR) oraz 3 spoza tej bazy). Trzy z tych artykułów (jeden z listy JCR i dwa spoza tej listy) zostało oblikowanych przed uzyskaniem stopnia doktora, co wskazuje na znaczący postęp w rozwoju naukowym Kandydatki po uzyskaniu stopnia doktora. Sumaryczna punktacja IF 32 artykułów wynosi 83,610, a ich klasyfikacja wg. punktacji ministerialnej to 1291. Wspomniane powyżej prace zostały zacytowane przez innych naukowców 432 razy (całkowita liczba cytowań 459; WoS; dane z dn. 31.01.2022 r.), a Indeks Hirscha to 11. Obecnie całkowita liczba artykułów naukowych ujętych w bazie WoS wynosi 24 (dane z dn. 24.07.2023 r.),

a liczba cytowań bez autocytowań wzrosła do 443. Pani dr Justyna Werner prezentowała wyniki swoich badań na licznych konferencjach naukowych, zarówno w formie wystąpień ustnych jak i plakatów (całkowita liczba doniesień konferencyjnych 44, w tym 6 komunikatów; 1 wystąpienie ustne na zaproszenie).

Pani dr Justyna Werner pełniła rolę kierownika w projekcie badawczym MINIATURA finansowanym przez NCN (lata 2020-2021) oraz wykonawcy w dwóch grantach NCN: MAESTRO (lata 2013-2017) oraz OPUS (lata 2021-2025). W grudniu 2022 roku złożyła wniosek o grant NCN OPUS jako kontynuację badań wykonanych w projekcie MINIATURA.

Kandydatka jest rozpoznawalna przez międzynarodowe i krajowe środowisko naukowe, czego wyrazem jest m.in. zaproszenie Jej do pełnienia funkcji edytora gościnnego w czasopiśmie *Processes* (MDPI, IF = 3,352), gdzie koordynowała przygotowanie wydania specjalnego "*Various Materials and Technologies for Hazardous Substances Determination*", a także fakt powierzenia Jej funkcji recenzenta artykułów naukowych w prestiżowych czasopismach (24 recenzje). Pełniła też opiekę naukową nad dwiema stażystkami projektu OPUS: doktorantką Szkoły Doktorskiej przy Wydziale Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej oraz doktorantką Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej. Była czterokrotnie wyróżniona Nagrodą JM Rektora Politechniki Poznańskiej za osiągnięcia naukowe (nagrody zespołowe II stopnia).

Prace badawcze Pani dr Justyny Werner mieszczą się w zakresie chemii analitycznej i skupiają się na poszukiwaniu wydajnych i przyjaznych dla środowiska sposobów izolacji i wzbogacania śladowych ilości zanieczyszczeń z próbek środowiskowych. Z punktu widzenia jakości wyników analitycznych i możliwości dalszego ich wykorzystania to niezwykle ważny etap procedury analitycznej. Jest on najczęściej czasochłonny, a ponadto generuje najwięcej błędów analitycznych. W przygotowaniu próbek do analizy szczególne znaczenie mają techniki mikroekstrakcji. Właśnie tym zagadnieniem zajęła się Pani dr Justyna Werner w swoim osiągnięciu habilitacyjnym.

3. Informacje o osiągnięciu naukowym będącym podstawą do ubiegania się o stopień doktora habilitowanego

Osiągnięciem naukowym Pani dr Justyny Werner stanowiącym podstawę do ubiegania się o nadanie stopnia doktora habilitowanego w dyscyplinie nauki chemiczne jest cykl powiązanych tematycznie 12 artykułów naukowych zatytułowany „*Nowe rozwiązania w technikach izolacji i wzbogacania śladowych ilości zanieczyszczeń środowiska*”. Sumaryczny współczynnik oddziaływania z roku wydania tych publikacji wynosi 51,535, a suma punktów ministerialnych 710. Prace te zostały opublikowane na łamach prestiżowych czasopism, takich jak *Microchemical Journal* [H1- H2, H6, H11], *Trends in Analytical Chemistry* [H3], *Journal of Separation Science* [H4, H7-H8, H12], *Talanta* [H5], *Analytica Chimica Acta* [H9], *Processes* [H10] i były 328-krotnie cytowane w innych publikacjach (dane z bazy WoS z dn. 31.01.2022 r.). Wśród dwunastu wspomnianych publikacji jednaście prac ma charakter badawczy, a jedna jest przeglądowa [H3]. Bazując na załączonych do dokumentacji oświadczeniach, zarówno Kandydatki jak i współautorów publikacji, udział Pani dr Justyny Werner w przygotowanie prac współautorskich wynosił odpowiednio: 30% [H2], 34% [H3], 45% [H1], 60% [H10, H12], 65% [H9, H11], 70% [H8], podczas gdy cztery prace były monoautorskie [H4-H7]. Ponadto, w pięciu publikacjach Pani dr Justyna Werner występuje jako pierwszy i korespondencyjny autor [H8-H12]. Przedstawione powyżej dane pozwalają jednoznacznie

stwierdzić, że wkład Kandydatki w prowadzeniu badań był wiodący, a udział w przygotowaniu publikacji włączonych do cyklu habilitacyjnego dominujący.

Tematyka badawcza, wokół której koncentruje się dorobek naukowy Pani dr Justyny Werner, dotyczy opracowania nowych, wydajnych procedur izolacji i wzbogacania, a następnie ich zastosowania do oznaczania śladowych ilości zanieczyszczeń takich jak metale ciężkie, aminy aromatyczne, parabeny, herbicydy i formaldehyd w próbkach środowiskowych, opartych na zasadach Zielonej Chemii Analitycznej (*Green Analytical Chemistry*, GAC). Do opracowania procedur izolacji i wzbogacania Kandydatka zastosowała dwie techniki mikroekstrakcji: (1) dyspersyjną mikroekstrakcję ciecz-ciecz (*dispersive liquid-liquid microextraction*, DLLME) oraz (2) mikroekstrakcję do fazy stacjonarnej (*solid phase microextraction*, SPME), często wspomaganą ultradźwiękami (*ultrasound assisted*, UA) lub z zestalaniem fazy wodnej (*solidification of aqueous phase*, SAP). Powyższe metody umożliwiły uzyskanie wartościowych i oryginalnych wyników [H1-H2, H4-H12]. Nowością było też zastosowanie centralnego planu złożonego (*central composite design*, CCD), do jednoczesnego zoptymalizowania pięciu najistotniejszych parametrów dla danej procedury ekstrakcji. W publikacji przeglądowej [H3], przedstawiła możliwości zastosowania cieczy jonowych (*ionic liquids*, ILs) w różnych wariantach mikroekstrakcji do fazy ciekłej do izolacji i wzbogacania metali. Dzięki wnikliwej analizie tego zagadnienia mogła poprawnie zaplanować i wykonać prace eksperymentalne pod kątem innowacyjnych podejść zgodnych z zasadami GAC. Wybór tej tematyki uważam za ważny i uzasadniony, mający aspekt poznawczy oraz szerokie zastosowanie opracowanych procedur analitycznych w analizach środowiskowych oraz do analizy produktów pochodzenia naturalnego. Autoreferat jest ciekawie napisany i omawia najważniejsze osiągnięcia wniosku habilitacyjnego w sposób przyjazny dla czytelnika. Poglądowe schematy proponowanych rozwiązań ułatwiają zrozumienie prezentowanych treści.

Motywacja wyboru technik izolacji mikrozanieczyszczeń z matrycy oraz stosowanych mediów ekstrakcyjnych została jasno przedstawiona w autoreferacie. Wśród proponowanych mediów ekstrakcyjnych znalazły się ciecze jonowe jako zadaniowe ciecze jonowe (*task specific ionic liquid*, TSIL) oraz rozpuszczalniki głęboko eutektyczne (*deep eutectic solvents*, DESs). Niektóre zadaniowe ciecze jonowe pełniły rolę jednocześnie ekstrahenta i czynnika kompleksującego anality (np. tiosalicylan trioktylometyloamoniowy, TOMATS), natomiast DESy z uwagi na występowanie w temperaturze pokojowej, zarówno w formie cieczy jak i ciała stałego, mogły być stosowane w charakterze ekstrahentów i sorbentów. Przy optymalizacji techniki DLLME grupę analitów stanowiły: rtęć nieorganiczna (Hg^{2+}) i organiczna (CH_3Hg^+) [H1], inne metale ciężkie [H4, H5, H7], aminy aromatyczne [H6] oraz przedstawiciele herbicydów [H12], podczas gdy w technice SPME były to: rtęć nieorganiczna [H2], parabeny [H8-H9], formaldehyd [H10] oraz herbicydy [H11]. Pani dr Justyna Werner izolowała powyższe anality z próbek wody jeziornej, rzecznej, morskiej, pośniegowej, pochodzącej z rowów melioracyjnych i studni [H1, H5-H12], a także herbaty [H4] i gleby [H2]. Wydajność ekstrakcji oceniała na podstawie wartości odzysku (R [%]) oraz wartości współczynnika wzbogacania (EF). Wyznaczała też precyzję oznaczeń (parametr RSD [%]) oraz granice wykrywalności dla poszczególnych analitów (wartości LOD [ng/mL]). Do oznaczeń końcowych zastosowała technikę atomowej spektrometrii absorpcyjnej w połączeniu z generowaniem zimnych par (CV-AAS) [H1-H2] oraz wysokosprawną chromatografię cieczową z detekcją spektrofotometryczną w zakresie UV (HPLC-UV) [H4-H12]. Najważniejsze osiągnięcia

naukowe przedstawiła w dwóch głównych rozdziałach poświęconych odpowiednio technice DLLME oraz technice SPME.

Nowe, proponowane rozwiązania w technice DLLME

Dobór optymalnych warunków wpływających na wydajność ekstrakcji DLLME obejmuje wybór ekstrahenta i jego objętości, wybór rozpuszczalnika dyspergującego i jego objętości, dobór pH próbki oraz dodatku soli (zmiana siły jonowej). Pani dr Justyna Werner w ramach swoich badań zaproponowała we wspomaganej ultradźwiękami dyspersyjnej mikroekstrakcji ciecz-ciecz zastosowanie: 1) jako ekstrahenta - zadaniowej cieczy jonowej (TSIL) lub rozpuszczalnika głęboko eutektycznego (DES) (technika TSIL-UA-DLLME oraz DES-UA-DLLME; publikacje [H1], [H4], [H12]); 2) użycie cieczy jonowej lub rozpuszczalnika głęboko eutektycznego z zestaleniem fazy wodnej (technika IL-UA-DLLME-SAP / DES-UA-DLLME-SAP; publikacje [H5], [H6] i [H7]).

Pierwsze badania w zakresie osiągnięcia naukowego dotyczyły oznaczania rtęci nieorganicznej i organicznej w próbkach wodnych [H1] za pomocą techniki TSIL-UA-DLLME/CV-AAS. Nowatorskim rozwiązaniem było zastosowanie: 1) tiosalicylanu trioktylometyloamoniowego (TOMATS) jako zadaniowej cieczy jonowej, pełniącej jednocześnie rolę ekstrahenta i czynnika kompleksującego anality; 2) homogenizatora ultradźwiękowego zamiast rozpuszczalnika dyspergującego do zdyspergowania ekstrahenta w próbce wodnej. Ze względu na znaczną lepkość TOMATS uzyskany ekstrakt nie mógł być bezpośrednio poddawany analizie CV-AAS, stąd przed pomiarami był rozpuszczany w etanolu. Opracowana metoda charakteryzowała się wysokimi wartościami współczynnika wzbogacenia analitów, dobrą precyzją w zakresie 4-6%, granicami wykrywalności na poziomie 0,03 ng/ml i 0,40 ng/ml odpowiednio dla Hg^{2+} i CH_3Hg^+ [H1]. Odzysk analitów - wyznaczony na bazie materiałów odniesienia - mieścił się w przedziale 95-103%. W kolejnym badaniu [H4], tę samą metodę separacji Pani dr Justyna Werner zastosowała do wzbogacania jonów Cd^{2+} , Co^{2+} i Pb^{2+} w próbkach herbat, przy czym do oznaczeń końcowych użyła techniki HPLC-UV. Przy zastosowaniu optymalnych warunków procesu izolacji i wzbogacania, dla każdego analitu uzyskała wysoką wartość współczynnika EF (oscylującą koło 190), pozostałe parametry walidacyjne również były satysfakcjonujące (precyzja w zakresie 8-12%; odzysk 90-104%; LOD odpowiednio 0,002 µg/g, 0,009 µg/g i 0,013 µg/g dla jonów Cd^{2+} , Co^{2+} i Pb^{2+}). W toku dalszych badań, opracowaną metodę UA-DLLME/HPLC-UV Kandydatka zastosowała do izolacji, wzbogacania i oznaczenia śladowych ilości wybranych herbicydów (kwasu 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesowego (DC), kwasu 2-metylo-4-chlorofenoksyoctowego (MCPA) i kwasu 2-metylo-4-chlorofenoksypropionowego (MCP)) w próbkach wód z rowów melioracyjnych [H12], przy czym ekstrahentami było 15 nowo otrzymanych rozpuszczalników głęboko eutektycznych [H12]. We wszystkich testowanych DESach akceptorem wiązania wodorowego (HBA) była sól fosfoniowa – chlorek triheksylo-(tetradecylo)fosfoniowy (THTDPCI), natomiast donorem wiązania wodorowego (HBD) kwas laurynowy (LA), kwas tiosalicylowy (TSA), kwas ferulowy (FA), kwas protokatechowy (PCA), kwas synapowy (SA) w stosunkach molowych HBA do HBD odpowiednio 1:1, 1:2 oraz 2:1 każdy. Najwyższy odzysk herbicydów (powyżej 70%) Pani dr Justyna Werner uzyskała stosując DESy oparte na kwasach FA, PCA i SA, co prawdopodobnie wiąże się z możliwością oddziaływań pierścieni aromatycznych zawartych w strukturze, zarówno analizowanych herbicydów, jak i w/w DESów. Ostatecznie do dalszych badań wytypowała DES o strukturze THTDPCI:FA (1:1). Nowością w tych badaniach było też zastosowanie programu centralnego planu złożonego (Statistica), do zoptymalizowania

jednocześnie pięciu najistotniejszych czynników dla techniki DES-UA-DLLME: objętości ekstrahenta (A), ilości NaCl (B), czasu stosowania energii ultradźwiękowej do zdyspergowania układu (C), czasu wirowania (D) i wartość pH próbki (E). Bazując na otrzymanych wynikach Kandydatka wykazała, że najistotniejszymi parametrami była wartość pH próbki (optymalna wynosiła 2) oraz czas stosowania energii ultradźwiękowej (od 80 do 120 sekund dla poszczególnych herbicydów). Zaproponowana metoda UA-DLLME/HPLC-UV oznaczania herbicydów w próbkach wód z rowów melioracyjnych charakteryzowała się dobrymi wartościami współczynników wzbogacenia 42, 39 i 41, odpowiednio dla DC, MCPA i MCPP, wysoką precyzją (w zakresie 3,2-9,7%) oraz wysokim odzyskiem od 70% do 93% [H12].

Kolejnym osiągnięciem naukowym Pani dr Justyna Werner było zastosowanie jako ekstrahentów cieczy jonowych oraz DESów lżejszych od wody o temperaturze krzepnięcia nie pozwalającej na ich zestalenie, gdyż kluczowym aspektem tego rozwiązania było zestalenie fazy wodnej (*solidification of aqueous phase*, SAP) (publikacje [H5-H7]). Opracowana wspomagana ultradźwiękami dyspersyjna mikroekstrakcja ciecz-ciecz z zestaleniem fazy wodnej i użyciem cieczy jonowych (IL-UA-DLLME-SAP) została wykorzystana do izolacji i wzbogacania wybranych jonów metali (Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+}) [H5], natomiast bazująca na wykorzystaniu DESów (technika DES-UA-DLLME-SAP) do oznaczenia zawartości amin aromatycznych [H6] oraz metali ciężkich [H7] w próbkach wody. W badaniach opisanych w publikacji [H5] wybrane jony metali były kompleksowane za pomocą 1-pirolidynokarboditionianu amonowego (APDC), stosowano energię ultradźwiękową zamiast klasycznej dyspersji rozpuszczalnikiem, a funkcję ekstrahenta pełniła ciecz jonowa - bis(2,4,4-trimetylo-pentylofosfinian triheksylo(tetradecylo)fosfoniowy (Cyphos IL 104). Opracowana metoda charakteryzowała się wysokimi wartościami EF (w zakresie 207-211), dobrym odzyskiem (97–102%) i precyzją (poniżej 7%), a także niskimi wartościami LOD w zakresie 0,02-0,03 ng/ml, stosując tylko 10 μl ekstrahentu. Z powodzeniem została ona zastosowana do oznaczania śladowych ilości metali w próbkach wód rzecznych i jeziornych [H5].

Kolejną grupą nowo zsyntezowanych DESów lżejszych od wody były mieszaniny eutektyczne soli fosfoniowej (THTDPCI) oraz alkoholi: dekanolu i dodekanolu, otrzymane w stosunkach molowych 1:1, 1:2 i 1:3. Zostały one wykorzystane jako ekstrahenty do izolacji i wzbogacania amin aromatycznych: 2-chloroaniliny, 4-chloroaniliny oraz 1-naftyloaminy w próbkach wodnych (czas stosowania energii ultradźwiękowej 60 s) [H6]. Tutaj także bazowano na niewielkiej objętości ekstrahenta (40 μl), pobranego z nad zestalonych fazy wodnej, uzyskując wysokie wartości współczynnika EF (od 116 do 121), dobrą precyzję (poniżej 9%) i odzyski w zakresie 85,1–99,9% [H6].

Jak wspomniano, zaproponowana metoda IL-UA-DLLME-SAP do izolacji i wzbogacania wybranych jonów metali [H5] charakteryzowała się wysoką wydajnością ekstrakcji analitów, stąd Pani dr Justyna Werner postanowiła przetestować dalsze modyfikacje, które dotyczyły: 1) braku stosowania czynnika kompleksującego; 2) użycia w roli ekstrahenta zamiast cieczy jonowej nowo zsyntezowanej grupy sześciu DESów, w których akceptorem wiązania wodorowego był chlorek triheksylo-(tetradecylo)fosfoniowy (THTDPCI), natomiast donorem 4,4'-tiobisbenzenotiol (TBBT) lub kwas tiosalicylowy (TSA) w różnych stosunkach molowych HBD do HBA, z rosnącą zawartością donora [H7]. Najwyższy odzysk czterech jonów metali (Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}) z próbek wody uzyskała dla DESu złożonego z THTDPCI i TSA w stosunku molowym 1:2. Po optymalizacji warunków etapu

izolacji i wzbogacania, powyższą metodę z powodzeniem zastosowała do oznaczania metali w postaci kompleksów z ekstrahentem w próbkach wodnych uzyskując zadawalające parametry walidacyjne [H7].

Nowe, proponowane rozwiązania w technice SPME

Dobór optymalnych warunków ekstrakcji SPME wpływających na wydajność procesu obejmuje wybór nośnika z sorbentem, ilość sorbentu, czas ekstrakcji, czas desorpcji, wartość pH próbki oraz dodatek soli mający wpływ na siłę jonową układu. Pani dr Justyna Werner do izolacji i wzbogacania analitów za pomocą techniki mikroekstrakcji do cienkiego filmu fazy stacjonarnej (*thin film solid-phase microextraction*, TF-SPME) zaproponowała zastosowanie: 1) zadaniowej cieczy jonowej naniesionej w postaci cienkiego filmu na nośnik z politetrafluoroetylenem (technika TSIL-PTFE-SPME; publikacja [H2]); 2) stałych rozpuszczalników głęboko eutektycznego lub materiałów hybrydowych DES z polidimetylosiloksanem (PDMS), naniesionych na nośnik siatkowy w formie cienkiego filmu (technika DES-TF-SPME / PDMS/DES-TF-SPME; publikacje [H8-H11]). Inspiracją do pierwszych zmian były wyniki uzyskane dla rtęci nieorganicznej i organicznej zaprezentowane w publikacji [H1]; a dla drugiego podejścia - pozytywne rezultaty wprowadzenia rozpuszczalników głęboko eutektycznych w technice DLLME (publikacje [H5-H7]). Część DESów otrzymanych na potrzeby techniki DLLME po ochłodzeniu do temperatury pokojowej zestalała się, co dawało możliwości zastosowania ich jako sorbentów w technice TF-SPME.

W celu ułatwienia osadzenia filmu zadaniowej cieczy jonowej na włóknach PTFE przygotowano je tak, aby ich powierzchnia była bardziej szorstka; optymalizowano też objętość osadzonej na włóknie cieczy jonowej oraz czas ekstrakcji (publikacja [H2]). W optymalnych warunkach dla opracowanej metody oznaczania rtęci w próbkach gleby uzyskano niską wartość LOD (0,04 ng/ml), dobrą precyzję (5%) oraz wartości odzysku w przedziale 97–100% [H2].

Pani dr Justyna Werner dokonała wstępnej klasyfikacji zsyntezowanych stałych DESów jako potencjalnych sorbentów w technice FT-SPME biorąc pod uwagę ich stały stan skupienia w temperaturze pokojowej, nierozpuszczalność w wodzie i w rozpuszczalnikach organicznych oraz lepkość. Spośród otrzymanych DESów wybrała 45 spełniających założone kryteria. Rolę HBA pełniły w nich chlorki fosfoniowe, chlorki amoniowe oraz chlorki imidazoliowe, natomiast rolę HBD alkohole bądź kwasy karboksylowe, w różnych stosunkach molowych HBA do HBD. Wytypowane DESy nanoszono metodą zanurzeniową w postaci cienkiego filmu na nośnik, którym była siatka ze stali nierdzewnej przycięta do powtarzalnych wymiarów (użycie siatki zwiększało powierzchnię sorpcyjną w porównaniu do nośników dotychczas stosowanych w technice TF-SPME). Do ustalenia struktur DESów, stosowanych jako sorbenty w technice TF-SPME, Kandydatka wykorzystywała pomiary przy użyciu spektroskopii w podczerwieni (FT-IR), spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii (EDS) oraz skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) [H8-H11]. Sprawdzała też wytrzymałość mechaniczną sorbentów podczas etapu ekstrakcji i desorpcji analitów. DESy zsyntezowane z chlorku triheksyloctetradecylofosfoniowego (jako HBA) i n-dokozanolu (jako HBD) oraz chlorku benzyldimetyloheksadecyloamoniowego (jako HBA) i kwasu dodecyloowego (jako HBD) w stosunku molowym 1:1, 1:2 i 1:3. Pani dr Justyna Werner z sukcesem zastosowała do izolacji i wzbogacania, a następnie oznaczenia parabenów w wodnych próbkach środowiskowych [H8]. Po oczyszczeniu i kondycjonowaniu siatkę z naniesionym sorbentem można było trzykrotnie wykorzystać do separacji analitów uzyskując powtarzalne wyniki. Pani dr Justyna Werner w celu

zwiększenia wytrzymałości sorbentu na nośniku metodą zol-żel zdecydowała się przygotować materiały hybrydowe złożone z poli(dimetylosiloksanu) i DESu (THTDPCI:dokozanol, 1:2), a następnie nanieść je w postaci cienkiego filmu na nośnik siatkowy [H9]. Takie podejście nie wpłynęło na współczynnik wzbogacenia parabenów, wydajność ekstrakcji i precyzję pomiaru, natomiast dało możliwości wielokrotnego zastosowania sorbentu, do więcej niż 10 powtórzeń [H9]. Dodatkowo, Pani dr Justyna Werner porównała możliwości sorpcyjne materiału PDMS/DES, DES i stosowanego powszechnie w technice SPME polidimetylosiloksanu (PDMS). Zastosowanie sorbentów DES i PDMS/DES zwiększyło o około 10% odzysk parabenów w porównaniu z zastosowaniem materiału PDMS; odzysk parabenów przy użyciu materiału hybrydowego PDMS/DES był tylko nieznacznie niższy niż dla materiału DES, ale materiał był bardziej wytrzymały (możliwość co najmniej 10 powtórzeń z precyzją na poziomie 4-5%) [H9]. Metoda TF-SPME-HPLC-UV bazująca na DESach została z powodzeniem zastosowana do izolacji i wzbogacania formaldehydu (po uprzednim zderywatyzowaniu) w wodnych próbkach środowiskowych [H10]. Największą skutecznością izolacji i wzbogacania formaldehydu Kandydatka uzyskała dla DESu składającego się z chlorku benzyldimetylo-heksadecyloamoniowego (BDMHACI) i kwasu laurynowego w stosunku molowym 1:3. Współczynnik wzbogacenia formaldehydu wynosił 178 [H10]. Metodę DES-TF-SPME Pani dr Justyna Werner zastosowała również do izolacji i wzbogacania herbicydów w próbkach wodnych [H11]. Proces optymalizacji z użyciem centralnego planu złożonego obejmował dobór objętości próbki, wartości pH próbki, czasu ekstrakcji, czasu desorpcji oraz ilości dodanego NaCl. Najistotniejszymi czynnikami wpływającymi na wydajność ekstrakcji SPME była wartość pH próbki oraz objętość próbki. Najwyższy odzysk herbicydów uzyskała przy zastosowaniu mieszaniny chlorku triheksylo(tetradecylo)fosfoniowego i kwasu stearynowego w stosunku molowym 1:2. Przy użyciu tego sorbentu oznaczane herbicydy wzbogaciła 69, 65 i 71-krotnie (odpowiednio dla DC, MCPA i MCPP), uzyskując dobry odzysk (72-94%) i precyzję (3,2-11,1%). Kandydatka analizowała również możliwość wielokrotnego użycia sorbentu DES i udowodniła, że można go wykorzystywać 6-krotnie. Opracowaną metodę Pani dr Justyna Werner zastosowała do oznaczania herbicydów w próbkach pobranych z rowów melioracyjnych i rzek [H11].

Reasumując osiągnięcia naukowe będące podstawą do ubiegania się Pani dr Justyny Werner o stopień doktora habilitowanego stwierdzam, iż wnoszą one znaczący wkład w rozwój dyscypliny nauki chemiczne. Do najważniejszych zaliczam:

1. Zaprojektowanie i zsyntezowanie serii nowych rozpuszczalników głęboko eutektycznych (około 150 związków) wraz z ich charakterystyką fizykochemiczną pod kątem zastosowania jako media ekstrakcyjne w technikach DLLME i SPME.
2. Zastosowanie zadaniowej cieczy jonowej (TOMATS) oraz rozpuszczalnika głęboko eutektycznego (THTDPCI:TSA), które posiadają w swoich strukturach grupę hydrosulfidową, jako ekstrahentów i czynników kompleksujących metale ciężkie w technikach DLLME i SPME.
3. Zastosowanie sondy ultradźwiękowej zamiast rozpuszczalnika dyspergującego do zdyspergowania układu próbka wodna/ekstrahent.

4. Zastosowanie w technice DLLME jako ekstrahentów cieczy jonowych oraz DESów lżejszych od wody o temperaturze krzepnięcia nie pozwalających na ich zestalenie, co umożliwiło zestalenie fazy wodnej (technika IL-UA-DLLME-SAP / DES-UA-DLLME-SAP).
5. Zastosowanie w technice SPME siatki ze stali nierdzewnej jako nośnika sorbentów opartych na DESach oraz materiałów hybrydowych typu PDMS/DES, dzięki czemu zwiększyła się powierzchnia sorpcyjna w porównaniu do nośników dotychczas stosowanych w technice TF-SPME. Sprawdzenie wytrzymałości takich sorbentów oraz możliwości wielokrotnego ich wykorzystania.
6. Opracowanie nowych, wydajnych procedur izolacji i wzbogacania, a następnie oznaczania śladowych ilości zanieczyszczeń takich jak metale ciężkie, aminy aromatyczne, parabeny, herbicydy i formaldehyd w próbkach środowiskowych z poszanowaniem zasad Zielonej Chemii Analitycznej.
7. Umiejętne wykorzystanie centralnego planu złożonego do jednoczesnej optymalizacji pięciu czynników istotnych dla wydajności technik DLLME i SPME.

4. Aktywność naukowa realizowana w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej, w szczególności zagranicznej

Pani dr Justyna Werner, pracę doktorską wykonała na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu i obroniła ją w roku 2009. W tym czasie opublikowała trzy prace naukowe oraz przedstawiła siedem posterów na konferencjach z afiliacją jednostki macierzystej. W 2010 roku Kandydatka rozpoczęła pracę na Wydziale Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej, w której pracuje do dziś. W tym czasie odbyła 3-dniowe szkolenie pt. *Course Sample Preparation*, organizowane przez międzynarodową grupę ekspertów w dziedzinie przygotowania próbek, które miało miejsce w Uniwersytecie Mikołaja Kopernika w Toruniu na Wydziale Farmaceutycznym, Collegium Medicum w Bydgoszczy (2019 r.). Od października 2022 roku pełni też funkcję wykonawcy w grantie NCN OPUS realizowanym w Katedrze Chemii Analitycznej, Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej. Współpracuje również z naukowcami zajmującymi się zastosowaniem DESów w technikach przygotowania próbek: prof. Vasilem Andruch (P. J. Šafárik University, Košice, Slovakia); dr Aliną Kalyniukova (Czech University of Life Sciences Prague, Czech Republic); prof. Justyną Płotka-Wasyłką (Politechnika Gdańska) oraz prof. Denys Snigur (Odessa I. I. Mechnikov National University, Ukraine). W wyniku tej współpracy ukazała się jedna praca przeglądowa w czasopiśmie *Microchemical Journal*: (pozycja [26] w *Wykazie osiągnięć naukowych*). Brakuje natomiast doniesień o wynikach badań eksperymentalnych prowadzonych we współpracy z jednostkami zagranicznymi. Kandydatka pisze o planowanym stażu naukowym w roku 2023, ale nie podaje żadnych szczegółów co do miejsca i czasu jego trwania. Również dalsze plany naukowe Kandydatki nie zawierają informacji na ten temat. Pomimo wskazania na konieczność bardziej intensywnego poszukiwania przez Kandydatkę współpracy z naukowcami z jednostek zagranicznych, Jej aktywność w kierunku nawiązywania nowych kontaktów z naukowcami w kraju, a dzięki temu ciągły rozwój naukowy dr Justyny Werner jest zadawalający. W związku z powyższym uważam, że aktywność naukowa dr Justyny Werner realizowana w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej, w szczególności zagranicznej spełnia wymogi stawiane kandydatom do stopnia naukowego doktora habilitowanego.

5. Pozostałe osiągnięcia naukowe oraz osiągnięcia dydaktyczne, organizacyjne oraz popularyzujące naukę

Po uzyskaniu stopnia doktora Pani dr Justyna Werner opublikowała 23 artykuły w czasopismach naukowych, z których 12 stało się podstawą wniosku o ubieganie się o stopień doktora habilitowanego. Tematyka badawcza pozostałych prac w większości odnosi się także do technik mikroekstrakcji (pozycja [H11], [H13], [H16], [H18-H19], [H26] w *Wykazie osiągnięć naukowych*), dwie są związane z kontynuacją nurtu badawczego realizowanego w ramach rozprawy doktorskiej (pozycje [H4], [H10]) i po jednej z: oznaczania parabenów w produktach kosmetycznych [H9], oznaczania kapsaicyny i dihydrokapsaicyny w suplementach diety spalających tłuszczy [H17] oraz fotokatalitycznego oczyszczania nowo pojawiających się zanieczyszczeń z wykorzystaniem tytanu modyfikowanego Ag [H24]. Prowadzi też wykłady (m.in. *General and inorganic chemistry, Analiza zanieczyszczeń kosmetyków i leków*) oraz zajęcia laboratoryjne z chemii analitycznej i analizy instrumentalnej, dla studentów Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej. Była promotorem 35 prac inżynierskich oraz 19 prac magisterskich, a także jest koordynatorem praktyk studenckich dla wszystkich kierunków studiów tego Wydziału. Aktywnie angażuje się też w działania na rzecz popularyzacji nauki. W latach 2010-2016 była członkiem komitetu organizacyjnego konferencji naukowej - Poznańskie Konwersatorium Analityczne, od roku 2014 bierze aktywny udział w organizacji Dni Otwartych oraz Nocy Naukowców na Politechnice Poznańskiej. Ponadto, od roku 2015 uczestniczy w organizacji warsztatów dla licealistów na Wydziale Technologii Chemicznej. W styczniu 2021 roku przeprowadziła wykład otwarty dla licealistów „Żywność autentycznie zafałszowana”.

6. Wniosek końcowy

Podsumowując stwierdzam, że działalność naukowa Pani dr Justyny Werner po uzyskaniu stopnia doktora odpowiada wymogom określonym w art. 219 ust. 1 pkt. 2 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” (Dz. U. z 2021 r. poz. 478 z późn. zm.) dotyczącym nadania stopnia naukowego doktora habilitowanego. Zarówno przedstawiony cykl publikacji wchodzący w skład osiągnięcia naukowego, który został opisany powyżej, jak i zawarty w dokumentacji wykaz innych osiągnięć naukowych, stanowi znaczący wkład w rozwój dyscypliny nauki chemicznej. Kandydatka jest rozpoznawana przez środowisko naukowe i aktywnie współpracuje z innymi jednostkami badawczymi. Dorobek dydaktyczny jak i inne opisane przez nią osiągnięcia wskazują, że jest doświadczonym dydaktykiem i angażuje się w organizację funkcjonowania Wydziału, na którym pracuje. W związku z powyższym wnioskuję do Komisji o dalsze procedowanie postępowania o nadanie stopnia naukowego doktora habilitowanego w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych, w dyscyplinie nauki chemicznej Pani dr Justynie Werner.