

Gdańsk, 31.08.2023

dr hab. inż. Marek Tobiszewski, prof. PG
Katedra Chemii Analitycznej,
Wydział Chemiczny,
Politechnika Gdańska
marek.tobiszewski@pg.edu.pl

Recenzja wniosku habilitacyjnego dr Justyny Werner, zatytułowanego „Nowe rozwiązania w technikach izolacji i wzbogacania śladowych ilości zanieczyszczeń środowiska”.

Recenzja została przygotowana w odpowiedzi na decyzję Rady Doskonałości Naukowej DRKN.Z6.400.32.2023 oraz z dnia 23 kwietnia 2023 oraz Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Poznańskiej RD-11/1/2023 z dnia 16 maja 2023.

Ocena osiągnięcia naukowego

Głównym przedmiotem przedstawionego osiągnięcia habilitacyjnego jest zaproponowanie nowych rozwiązań z zakresu przygotowania próbki analitycznej przed końcowym oznaczeniem analitów. Odpowiednie przygotowanie próbki umożliwia oznaczenie wielu grup analitów w różnego rodzaju, zwłaszcza skomplikowanych matrycach próbek, wpływa na parametry metrologiczne procedury. Dlatego też zagadnieniem tym zajmuje się wiele zespołów analitycznych na całym świecie. Dr Werner swoje zainteresowania naukowe skupiła na dyspersyjnej mikroekstrakcji w układzie ciecz-ciecz (DLLME) oraz mikroekstrakcji do fazy stacjonarnej (SPME) z zastosowaniem cieczy głęboko eutektycznych (DES) i cieczy jonowych (IL) jako czynników ekstrakcyjnych.

W publikacjach H1, H4 oraz H12 zaproponowano zastosowanie zadaniowych DES lub IL w procesie DLLME głównie w celu uzyskania selektywnej ekstrakcji analitów. W publikacji H1 zastosowano tiosalicynian metylotrioktyloamoniowy jako zadaniową IL do ekstrakcji CH_3Hg^+ oraz Hg^{2+} z próbek wody oraz materiałów biologicznych. IL stanowiła jednocześnie czynnik ekstrakcyjny jak i kompleksujący, co pozwoliło na redukcję kroków analitycznych oraz



KATEDRA CHEMII ANALITYCZNEJ

ograniczenie ilości stosowanych odczynników. Co istotne, wykazano bardzo dobrą selektywność procedury poprzez brak wpływu innych metali oraz materii humusowej na wartości odzysków analitów. W pracy H4 zaproponowano tę samą ciecz jonową do ekstrakcji dwuwartościowych metali z próbek herbat, zastosowano HPLC do oznaczania skompleksowanych jonów kobaltu, kadmu oraz ołowiu. W pracy H12 po raz pierwszy zaproponowano pięć różnych DES, opartych na fosfoniowych akceptorach wiązania wodorowego, dedykowanych do ekstrakcji trzech herbicydów z próbek wody. W każdej z tych procedur zaproponowano bardziej efektywny sposób dostarczania energii ultradźwiękowej do próbki, stosując zamiast łaźni, sondę ultradźwiękową. Szkoda, że w publikacjach nie przedstawiono w jaki sposób dokonano wyboru zadaniowych IL i DES. Skoro są dedykowane do konkretnych zastosowań, należałoby przedstawić systematyczny sposób ich doboru.

Publikacje H5, H6 i H7 dotyczą zastosowania techniki DLLME z alternatywnym sposobem oddzielania fazy ekstrakcyjnej od matrycy wodnej, polegającym na wymrażaniu frakcji wodnej. Jest to podejście podobne do często stosowanej techniki zestalania frakcji organicznej (ekstrakcyjnej) w układzie DLLME. Oryginalne podejście wydaje się być podejściem łatwiejszym w stosowaniu, choćby dlatego, że należy zestalić znacznie mniejszą objętość fazy i tak można dobrać rozpuszczalnik aby nie było konieczne osiągnięcie ujemnych temperatur w skali Celsjusza (w badaniach stosowano nawet $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$). Wciąż zestalanie frakcji wodnej pozwala na ograniczenie trudności związanych z manualnym zbieraniem fazy ekstrakcyjnej, w porównaniu do sytuacji gdy obie fazy – ekstrakcyjna oraz wodna są w stanie ciekłym, co bywa karkołomnym zadaniem. W pracy H5 zastosowano Cyphos IL 104 jako rozpuszczalnik ekstrakcyjny do izolacji i wzbogacania pięciu jonów metali dwuwartościowych oraz technikę HPLC-UV na etapie rozdzielania i oznaczania skompleksowanych jonów metali. W pracy H6 izolowano aromatyczne aminy przy pomocy chlorku triheksyloctetradecylfosfoniowego oraz dekanolu w stosunku molowym 1:2 jako czynnika ekstrakcyjnym. W publikacji H7 z kolei zastosowano mieszaninę chlorku triheksyloctetradecylfosfoniowego i kwasu tiosalicylowego jako ekstrahentu w celu izolacji oraz wzbogacania jonów czterech metali. Czynnikiem kompleksującym była grupa tiolowa obecna w strukturze DES. W pracach H5-H7 nie stosowano rozpuszczalnika dyspersyjnego, układ zdyspergowany osiągnęto przy pomocy sondy ultradźwiękowej, co pozwalało na ograniczenie zużycia rozpuszczalników,



KATEDRA CHEMII ANALITYCZNEJ

a w konsekwencji opracowanie bardziej zielonych procedur. Wartości liczbowe granic wykrywalności, odzysków, precyzji oszacowane dla każdej z procedur są na przyzwoitych poziomach.

Publikacje H2, H8-H11 dotyczą zastosowania IL lub DES jako faz stacjonarnych w technice SPME. Technika ta, ze względu na swoją prostotę, jest często stosowana w praktyce analitycznej. Podstawowym wyzwaniem podczas jej stosowania są silne efekty matrycowe oraz niewielka selektywność sorbentów, stosowanych w komercyjnie dostępnych włóknach. W tym kontekście kierunek badawczy polegający na próbach stosowania IL czy DES, często zadaniowych, a więc wysoce selektywnych sorbentów jest jak najbardziej właściwy. W publikacji H2 nowością naukową jest zastosowanie teflonowego włókna pokrytego tiosalicynianem metylotrooktylamoniowym w celu ekstrakcji dwuwartościowych jonów rtęci z próbek środowiskowych. W pracy H8 zastosowano chlorek triheksyloctetradecylfosfoniowy oraz dokozaol w stosunku molowym 1:2, jako wytypowaną spośród sześciu DES fazę stacjonarną SPME do izolacji i wzbogacania parabenów z próbek wodnych. W pracy H9 zastosowano ten sam układ DES ale z domieszką polidimetylosiloksanu. Taka faza stacjonarna została przygotowana w układzie zol-żel co miało zapewnić lepszą wytrzymałość fizyczną układu. Dodatkowo zamiast klasycznego włókna SPME zastosowano metalową siatkę przez co spodziewano się uzyskać większą pojemność sorpcyjną układu. Rzeczywiście, w porównaniu do pracy H8, uzyskano lepszą powtarzalność, natomiast wartości LOD są na podobnym poziomie. Dodatkowo, dokonano charakterystyki otrzymanej fazy stacjonarnej przy pomocy technik mikroskopowej oraz FTIR. W publikacji H10 również zastosowano siatkę zamiast włókna do naniesienia fazy stacjonarnej, którą był chlorek benzylodimetylohexadecyloamonowy oraz kwas laurynowy (DES wytypowany spośród 4 w różnych stosunkach molowych stężeń) do sorpcji formaldehydu. W pracy H11 kwas laurynowy został zastąpiony kwasem oktadekainowym (po wcześniejszej selekcji spośród dziewięciu wariantów DES) w celu ekstrakcji herbicydów z próbek wody. Dużym atutem tej pracy jest bardziej metodyczne podejście do wyboru czynnika ekstrakcyjnego spośród wielu wcześniej przygotowanych. Wadą wcześniej wspomnianego rozwiązania, polegającemu na zastosowaniu siatki jako podstawy dla naniesionej fazy stacjonarnej wydaje się być brak możliwości zastosowania desorpcji termicznej analitów.



KATEDRA CHEMII ANALITYCZNEJ

Praca H3 jest pracą przeglądową, dotyczącą zastosowania IL w technikach mikroekstrakcji do fazy ciekłej. Przegląd literatury i przygotowanie maszynopisu pozwoliło na lepsze zgłębienie zastosowań IL w technikach ekstrakcji analitycznych. O wartości pracy może świadczyć fakt, że została cytowana ponad 100 razy.

Przedstawiony cykl publikacji H1-H12 jest spójny tematycznie a prace zostały opublikowane w dobrych analitycznych czasopismach. We wszystkich pracach dr Werner ma znaczącą, jeśli nie wiodącą rolę. Cztery z prac opublikowała jako jedyna autorka, co pokazuje, że potrafi pracować zarówno w zespole naukowym jak i samodzielnie. Z oświadczeń wynika, że cykl prac jest osiągnięciem naukowym dr Werner. Prace mają elementy nowości naukowej w postaci stosowania zadaniowych IL i DES w technikach DLLME oraz SPME, rozwijania techniki wymrażania frakcji wodnej w DLLME, zaproponowania metalowej siatki jako nośnika fazy stacjonarnej w SPME. Przedstawione prace mają wartość dla środowiska chemików-analityków a przedstawione badania zostały przeprowadzone w sposób poprawny. W kilku z prac, jak i w samym autoreferacie, przedstawiono jako cel i osiągnięcie opracowanie procedur analitycznych, które byłyby bardziej zielone. Osiągnięcie to należałoby udowodnić poprzez porównanie zieloności opracowanej procedury analitycznej z wcześniejszymi, choćby poprzez tabelaryczne zestawienie, podobne do tych w których porównuje się uzyskane parametry walidacyjne.

W autoreferacie można znaleźć kilka nieścisłości:

Sformułowanie „synteza DESów”, pomimo że jest stosowane w literaturze naukowej, jest nieco na wyrost. Przygotowanie DESu polega zazwyczaj jedynie na zmieszaniu przynajmniej dwóch składników w odpowiednich proporcjach.

DES, które są ciałami stałymi w temperaturze pokojowej, nie powinny być nazywane rozpuszczalnikami.

Powinno być „płyny w stanie nadkrytycznym” a nie „płyny nadkrytyczne”.

Nie wszystkie DESy są niepalne.

Program Statistica nie może wygenerować szeregu eksperymentów. W programie Statistica można zaplanować doświadczenie tworząc plan czynnikowy.

Zamiast „antyoksydant” powinno być „przeciwutleniacz”.



KATEDRA CHEMII ANALITYCZNEJ

Podczas stosowania techniki SPME wszystkie substancje, a nie jedynie te o wyższych temperaturach wrzenia, desorbują szybciej z cieńszej warstwy sorbentu.

„Materiały odniesienia” a nie „materiały referencyjne”.

Ocena pozostałych osiągnięć naukowych, dydaktycznych i organizacyjnych

Dr Justyna Werner doktorat obroniła na Uniwersytecie im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, gdzie opublikowała trzy prace naukowe. Pozostałe prace, w tym H1-H12, są opublikowane z afiliacją Politechniki Poznańskiej. Ustawowy wymóg prowadzenia badań w więcej niż jednej jednostce naukowej jest zatem formalnie wypełniony. Ponadto nawiązała współpracę z naukowcami z Czech, Słowacji i Ukrainy co do tej pory zaowocowało przygotowaniem wspólnej pracy przeglądowej. Jest także wykonawcą w grantie, który jest realizowany przez dr hab. inż. Justynę Płotkę-Wasyłkę w Katedrze Chemii Analitycznej na Politechnice Gdańskiej.

Poza cyklem prac H1-H12 jest współautorką 14 prac naukowych, z których większość również dotyczy zastosowań technik mikroekstakcyjnych oraz chromatografii cieczowej. Wszystkie Jej prace są cytowane 426 razy (bez autocytowań) a $H = 11$. Jest współautorką pięciu rozdziałów polskojęzycznych oraz jednego rozdziału anglojęzycznego. Aktywność konferencyjna to głównie prezentacje posterowe, przedstawiane na konferencjach krajowych. Wystąpienia ustne to prezentacja podczas Polskiej Konferencji Chemii Analitycznej w Łodzi w 2022 roku oraz dwa wystąpienia na konferencjach międzynarodowych – dotyczącej materiałów kompozytowych, w Los Angeles (2021 r.) oraz dotyczącej analityki związków lotnych, w Poznaniu (2022 r.).

Dr Werner realizowała grant NCN MINIATURA „Projektowanie i synteza nowych cieczy głęboko eutektycznych oraz analiza możliwości ich zastosowania w technikach ekstrakcyjnych”, co zapewne ułatwiło Jej prowadzenie badań opisanych w cyklu habilitacyjnym. Ponadto jest wykonawcą we wcześniej wspomnianym grantie NCN OPUS, realizowanym na Politechnice Gdańskiej.

Została kilkakrotnie nagrodzona Nagrodą JM Rektora Politechniki Poznańskiej. Regularnie przygotowuje recenzje na zaproszenia renomowanych czasopism analitycznych o zasięgu międzynarodowym. Jest częścią międzynarodowej społeczności analityków chemicznych.

Dr Werner prowadzi zajęcia dydaktyczne w języku polskim oraz w języku angielskim. Prowadzi wykłady z chemii ogólnej i nieorganicznej oraz z kilku przedmiotów specjalizacyjnych. Prowadzi zajęcia laboratoryjne z klasycznej chemii analitycznej oraz zastosowań technik instrumentalnych. Prowadzi zatem standardową działalność dydaktyczną, charakterystyczną dla analityków. Co bardzo istotne jest aktywna w kształceniu studentów na etapie promowania – jest promotorem 32 prac inżynierskich i 19 magisterskich. Wykazuje również aktywność na polu popularyzacji nauki.

Działalność organizacyjna jest raczej skromna, jest wydziałowym koordynatorem ds. praktyk studenckich.

Wnioski końcowe

Uważam, że dr Justyna Werner spełnia wymogi stawiane osiągnięciu habilitacyjnemu. Przedstawiła spójny tematycznie cykl publikacji, który jest Jej osiągnięciem naukowym, potwierdzonym odpowiednimi oświadczeniami. Prace wnoszą do światowej literatury elementy nowości naukowej, zostały opublikowane w renomowanych czasopismach oraz zostały dostrzeżone przez środowisko naukowców, co zostało odzwierciedlone odpowiednią ilością cytowań. Prowadziła działalność naukową w więcej niż jednej jednostce, wykazała aktywność w pracach w ramach grantów badawczych oraz prowadzi działalność dydaktyczną oraz w pewnym stopniu organizacyjną.

Przygotowany wniosek zawiera wszystkie niezbędne do oceny elementy. Osiągnięcia naukowe dr Justyny Werner odpowiadają wymaganiom 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.), co pozwala mi na poparcie wniosku o nadanie dr Justynie Werner stopnia doktora habilitowanego w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki chemiczne.