



POLITECHNIKA POZNAŃSKA
WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ
INSTYTUT CHEMII I ELEKTROCHEMII TECHNICZNEJ
ZAKŁAD CHEMII OGÓLNEJ I ANALITYCZNEJ



Autoreferat do wniosku habilitacyjnego

**Nowe rozwiązania w technikach izolacji i wzbogacania
śladowych ilości zanieczyszczeń środowiska**

dr Justyna Werner

Poznań 2023

1. Imię i nazwisko

JUSTYNA WERNER

2. Posiadane dyplomy i stopnie naukowe

- **doktor nauk chemicznych** (21.03.2009 r.)

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Pracownia Chemii Mikrobiocydów,

Tytuł rozprawy doktorskiej: *Synteza i właściwości fizykochemiczne pochodnych alkilotriamin wykazujących aktywność przeciwdrobnoustrojową.*

Promotor: prof. dr hab. Bogumił Brycki

- **magister chemii** (3.07.2001 r.)

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii

Kierunek studiów: Chemia środowiska

Tytuł pracy magisterskiej: *Aldehyd glutarowy – struktury i reakcje.*

Promotor: prof. dr hab. Bogumił Brycki

3. Informacja o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

- **adiunkt 01.10.2014-teraz** Zakład Chemii Ogólnej i Analitycznej, Instytut Chemii i Elektrochemii Technicznej, Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska
- **asystent 01.10.2010-30.09.2014** Zakład Chemii Ogólnej i Analitycznej, Instytut Chemii i Elektrochemii Technicznej, Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska

4. Omówienie osiągnięć, o których mowa 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.)

4.1. Tytuł osiągnięcia naukowego

Cykl publikacji naukowych pt. **„Nowe rozwiązania w technikach izolacji i wzbogacania śladowych ilości zanieczyszczeń środowiska.”**

4.2. Wykaz powiązanych tematycznie publikacji naukowych stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego

Osiągnięcie naukowe stanowi cykl 12 publikacji **H1-H12**, powiązanych tematycznie, na który składa się 11 prac badawczych i 1 praca przeglądowa opublikowane w latach 2013-2023 (Tabela 1). Mój wkład w autorstwo tych prac wynosił od 30 do 100 %. Byłam autorem korespondencyjnym 9 publikacji [**H4-H12**]. Sumaryczna wartość wskaźnika cytowań Impact Factor czasopism, w których opublikowane zostały prace **H1-H12** (zgodnie z rokiem opublikowania) wynosi **51,535**, natomiast liczba punktów MNiSW/MEiN wynosi **710**. Ponadto liczba cytowań tych publikacji na dzień 31.01.2022, wg bazy Scopus wynosi **342**, a bazy Web of Science wynosi **328**. Oświadczenia wszystkich współautorów prac **H1-H12** wraz z wskazaniem merytorycznego (oraz procentowego) wkładu w powstanie każdej pracy zawiera załącznik 5. Publikacje **H1-H12** w wersji pdf są dodane jako załącznik 6.

Tabela 1. Wykaz powiązanych tematycznie publikacji naukowych stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego

Lp	Dane bibliograficzne	IF	Punkty MNiSW /MEiN	Liczba cytowań Scopus/WoS
H1	E. Stanisław, J. Werner , H. Matusiewicz, <i>Mercury species determination by task specific ionic liquid-based ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction combined with cold vapour generation atomic absorption spectrometry</i> , Microchemical Journal 110 (2013) 28–35, ELSEVIER.	3,583	35	79/76
H2	E. Stanisław, J. Werner , H. Matusiewicz, <i>Task specific ionic liquid-coated PTFE tube for solid-phase microextraction prior to chemical and photo-induced mercury cold vapour generation</i> , Microchemical Journal 114 (2014) 229–237, ELSEVIER.	2,746	35	32/31
H3	E. Stanisław, J. Werner , A. Zgoła-Grzeškowiak, <i>Liquid phase microextraction techniques based on ionic liquids for preconcentration and determination of metals</i> , Trends in Analytical Chemistry 61 (2014) 54-66, ELSEVIER.	6,472	50	104/104
H4	J. Werner , <i>Determination of metal ions in tea samples using task-specific ionic liquid-based ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction coupled to liquid chromatography with ultraviolet detection</i> , Journal of Separation Science, 39 (2016) 1411-1417, WILEY.	2,557	30	29/26

H5	J. Werner , <i>Ionic liquid ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of the aqueous phase for preconcentration of heavy metals ions prior to determination by LC-UV</i> , Talanta 182 (2018) 69-73, ELSEVIER.	4,916	40	43/40
H6	J. Werner , <i>Novel deep eutectic solvent-based ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction with solidification of the aqueous phase for HPLC-UV determination of aromatic amines in environmental samples</i> , Microchemical Journal 153 (2020) 104405, ELSEVIER.	4,821	70	30/29
H7	J. Werner , <i>Ligandless, deep eutectic solvent-based ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction with solidification of the aqueous phase for preconcentration of lead, cadmium, cobalt and nickel in water samples</i> , Journal of Separation Science 43 (2020) 1297-1305, WILEY.	3,645	70	17/15
H8	J. Werner , A. Zgoła-Grześkowiak, T. Grześkowiak, <i>Development of novel thin-film solid-phase microextraction materials based on deep eutectic solvents for preconcentration of trace amounts of parabens in surface waters</i> , Journal of Separation Science 45 (2022) 1374–1384, WILEY.	3,614	70	6/6
H9	J. Werner , T. Grześkowiak, A. Zgoła-Grześkowiak, <i>A polydimethylsiloxane/deep eutectic solvent sol-gel thin film sorbent and its application to solid-phase microextraction of parabens</i> , Analytica Chimica Acta 1202 (2022) 339666, ELSEVIER.	6,911	100	2/1
H10	J. Werner , A. Zgoła-Grześkowiak, T. Grześkowiak, <i>Deep eutectic solvent-based coating sorbent for preconcentration of formaldehyde by thin-film solid-phase microextraction technique</i> , Processes 10 (2022) 828, MDPI.	3,352	70	0/0
H11	J. Werner , J. Świtek, R. Frankowski, A. Zgoła-Grześkowiak, <i>Development of a green deep eutectic solvent-based thin film solid phase microextraction technique for the preconcentration of chlorophenoxy acid herbicides in drainage ditches waters using a central composite design</i> , Microchemical Journal, 183 (2022) 108101, ELSEVIER.	5,304	70	0/0
H12	J. Werner , K. Kohut, R. Frankowski, A. Zgoła-Grześkowiak, <i>Application of phosphonium deep eutectic solvents as extractants in ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction for preconcentration of trace amounts of herbicides in drainage ditches waters</i> , Journal of Separation Science 46 (2023) 2200682, WILEY.	3,614	70	0/0

4.3. Autoreferat wraz z omówieniem osiągnięcia naukowego

WSTĘP I CEL BADAŃ

Wydajna izolacja i wzbogacanie, a następnie oznaczanie śladowych ilości zanieczyszczeń w próbkach środowiskowych to istotne wyzwanie dla współczesnej chemii analitycznej. Jednak podejmując to wyzwanie podczas poszczególnych etapów procedury analitycznej, należy brać pod uwagę zasady Zielonej Chemii Analitycznej (GAC, *Green Analytical Chemistry*) [1-3]. Zgodnie z zasadami GAC, należy wyeliminować lub znacząco zmniejszać użycie lotnych oraz toksycznych odczynników chemicznych, jak również zredukować ilość szkodliwych odpadów stawiając na ekstrakcję w skali „mikro”. Ponadto istotne jest zmniejszenie energochłonności i czasochłonności procedur analitycznych, m.in. poprzez stosowanie metod pozwalających oznaczać wiele związków jednocześnie oraz w miarę możliwości wykonywanie pomiarów *in situ*. Ważna jest również miniaturyzacja i automatyzacja układów przygotowania próbek oraz układów pomiarowych, jak i wprowadzanie „przyjaznych środowisku” rozwiązań w zakresie mediów ekstrakcyjnych, tj. ekstrahentów i sorbentów oraz wprowadzenie czynników wspomagających proces mikroekstrakcji, takich jak ultradźwięki czy mikrofały [1,2,4].

Dlatego wszelkie nowe rozwiązania metodyczne wprowadzane przez naukowców do procedur analitycznych, zarówno na etapie izolacji i wzbogacania analitów, jak i analizy końcowej, mają na celu poprawę parametrów wpływających na wydajność tych procedur z jednoczesnym uwzględnieniem zasad GAC. Ma to również znaczenie w monitoringu środowiska, gdzie stosowane są w pełni zautomatyzowane urządzenia pomiarowe, które mogą dostarczać informacji o oznaczanych zanieczyszczeniach środowiska w sposób ciągły w czasie rzeczywistym lub z niewielkim opóźnieniem czasowym [1,4].

Celem badań obejmujących osiągnięcie naukowe [**H1,H2, H4-H12**] było zaproponowanie nowych rozwiązań metodycznych w zakresie 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 GAC. Przy opracowywaniu nowych rozwiązań w zakresie izolacji i wzbogacania w/w zanieczyszczeń środowiska bazowano na dwóch od lat znanych technikach mikroekstrakcji: **(1) dyspersyjnej mikroekstrakcji ciecz-ciecz (DLLME)** oraz **(2) mikroekstrakcji do fazy stacjonarnej (SPME)**.

W technice DLLME zastosowano nowe ekstrahenty z grupy – zadaniowych cieczy jonowych i rozpuszczalników głęboko eutektycznych. Do wzbogacenia metali wybrano związki o budowie pozwalającej na ich jednoczesną rolę ekstrahentu i czynnika kompleksującego metale. Ponadto w DLLME zastosowano energię ultradźwiękową (wytwarzaną przez sondę ultradźwiękową zanurzoną w roztworze próbki) jako bardzo skuteczny czynnik dyspergujący układ próbka wodna/ekstrahent, zamiast powszechnie stosowanego rozpuszczalnika dyspergującego. Wprowadzając te rozwiązania ograniczono ilość odczynników oraz skrócono czas trwania procedury analitycznej, zwiększając jednocześnie wydajność ekstrakcji. Ponadto jedną z prac ujętą w osiągnięciu naukowym jest publikacja przeglądowa [H3], w której przeanalizowano możliwości użycia cieczy jonowych w różnych wariantach mikroekstrakcji do fazy ciekłej stosowanych do izolacji i wzbogacania metali. Praca ta pozwoliła na wnikliwą analizę zagadnienia oraz zaplanowanie badań eksperymentalnych w niniejszym temacie pod kątem innowacyjnych podejść zgodnych z zasadami GAC.

W technice SPME wprowadzono nowe sorbenty, tj. stałe w temperaturze pokojowej rozpuszczalniki głęboko eutektyczne, które zostały zaprojektowane z myślą o wybranych grupach analitów i zsyntezowane, a następnie nanoszone metodą zanurzeniową na nośniki siatkowe ze stali nierdzewnej. Ponadto otrzymane sorbenty dodatkowo „wzmocniono” polidimetylosiloksanem (PDMS) tworząc materiały hybrydowe, które po oczyszczeniu i kondycjonowaniu mogły być używane wielokrotnie.

Wszystkie proponowane w technikach DLLME i SPME rozwiązania miały na celu zarówno zwiększenie wartości współczynnika wzbogacenia, jak i poprawę parametrów walidacyjnych i wydajności ekstrakcji oznaczanych analitów, z poszanowaniem zasad GAC.

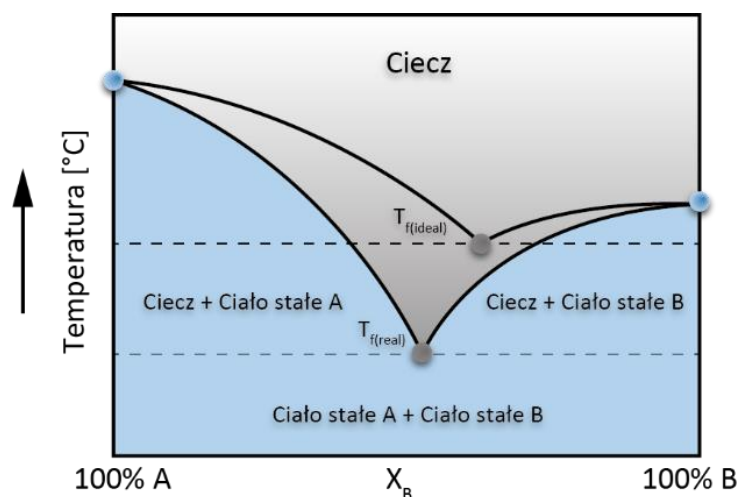
MEDIA EKSTRAKCYJNE W TECHNIKACH MIKROEKSTRAKCYJ

Ze względu na obecność w środowisku toksycznych zanieczyszczeń na poziomie śladowym, oznaczanie ich zawartości często wymaga wcześniejszej izolacji z próbki i wzbogacenia, co pociąga za sobą konieczność użycia mediów ekstrakcyjnych. W ostatnich latach bardzo popularne w technikach mikroekstrakcji stało się stosowanie mediów ekstrakcyjnych „przyjaznych środowisku”, takich jak płyny nadkrytyczne, cieczy jonowe, czy rozpuszczalniki głęboko eutektyczne, zamiast chlorowanych węglowodorów [5,6].

Ciecze jonowe (ILs, *ionic liquids*) są to związki chemiczne o budowie jonowej, które charakteryzują się temperaturą topnienia poniżej 100°C. Ciecze jonowe składają się z kationu organicznego (np. imidazoliowego, amoniowego, sulfoniowego lub fosfoniowego) o asymetrycznej, dość dużej strukturze oraz niewielkich rozmiarów anionu: organicznego (np. bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowego, trifluorometanosulfonowego) lub nieorganicznego (np. BF_4^- lub PF_6^-) [7,8]. Ze względu na ograniczoną rozpuszczalność w wodzie, niską prężność par w szerokim zakresie temperatur oraz wysoką stabilność termiczną, ciecze jonowe stały się alternatywą dla rozpuszczalników organicznych bardzo popularnych w początkowym etapie rozwoju technik mikroekstrakcji. Obecnie ciecze jonowe są z powodzeniem stosowane jako ekstrahenty w technikach mikroekstrakcji rozpuszczalnikowych, takich jak mikroekstrakcja do fazy ciekłej (LPME, *liquid-phase microextraction*), mikroekstrakcja do pojedynczej kropli (SDME, *single drop microextraction*), mikroekstrakcja przez membranę do fazy ciekłej (HF-LPME, *hollow fiber liquid phase microextraction*), mikroekstrakcja poprzez emulgację wspomaganą ultradźwiękami (USAEME, *ultrasound-assisted emulsification microextraction*) oraz dyspersyjna mikroekstrakcja ciecz-ciecz (DLLME, *dispersive liquid-liquid microextraction*) [9,10]. W przypadku technik bezrozpuszczalnikowych takich jak: ekstrakcja do mikro-fazy stałej (μ -SPE, *micro-solid phase extraction*) oraz jej odmiany z dodatkową dyspersją lub zastosowaniem rdzeni magnetycznych, jak również mikroekstrakcja do fazy stacjonarnej (SPME, *solid phase microextraction*) oraz technik jej pokrewnych, stosowane są ciecze jonowe oraz polimerowe ciecze jonowe (PILs, *polymeric ionic liquids*) w postaci cienkiego filmu cieczy lub ciała stałego naniesionego na odpowiednim nośniku [9,11].

Rozpuszczalniki głęboko eutektyczne (DESs, *deep eutectic solvents*) są definiowane jako mieszaniny eutektyczne co najmniej jednego donora wiązania wodorowego (HBD, *hydrogen bond donor*) oraz co najmniej jednego akceptora wiązania wodorowego (HBA, *hydrogen bond acceptor*), gdzie powstawanie wiązań wodorowych jest kluczowe w tworzeniu tych związków. Donorami wiązań wodorowych są najczęściej kwasy karboksylowe, aminy, alkohole, terpeny. Natomiast jako akceptory wiązania wodorowego stosowane są chlorki i bromki amoniowe, imidazoliowe, fosfoniowe oraz chlorek choliny [12-14]. Związki te można syntezować w różnych stosunkach molowych HBD do HBA. Rozpuszczalniki głęboko eutektyczne charakteryzują się podobnymi właściwościami do cieczy jonowych, jednak znacznie łatwiej i szybciej można je zsyntezować bez potrzeby ich oczyszczania, ponadto

są tańsze, mniej toksyczne and niepalne. Istotny jest fakt, że osiągnięcie punktu eutektycznego oznacza otrzymanie mieszaniny charakteryzującej się znacznie niższą temperaturą topnienia w porównaniu z temperaturami topnienia HBD i HBA, z których DES powstał (Rys.1) [14]. Obniżenie temperatury topnienia wynika z interakcji między substratami, tj. wiązań wodorowych lub oddziaływań van der Waalsa.



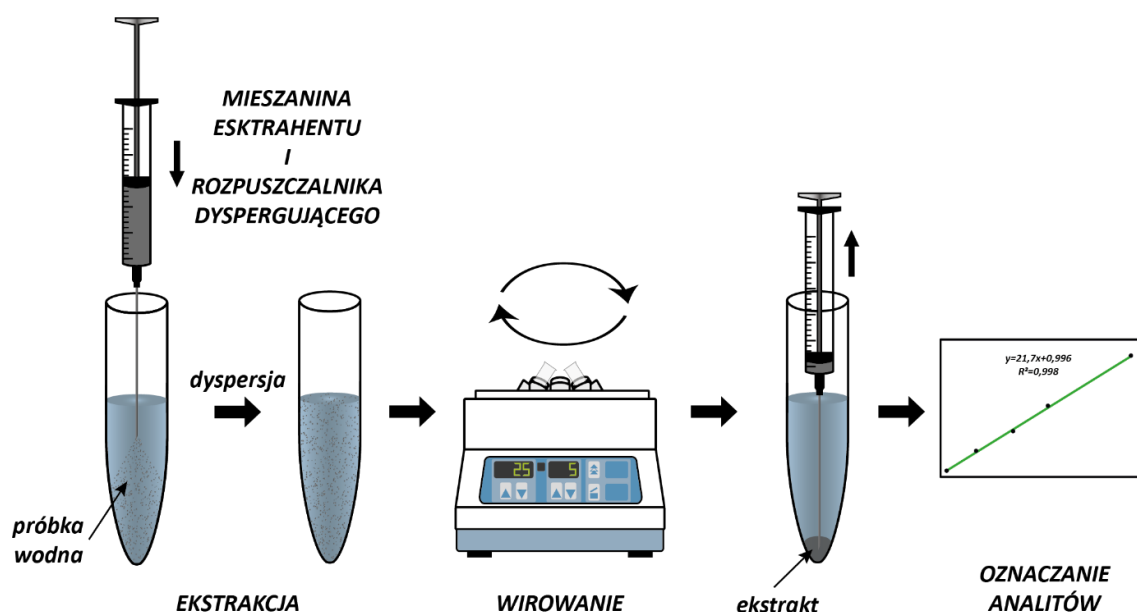
Rys. 1. Diagram dla dwuskładnikowej mieszaniny eutektycznej [14]

To bardzo ważna właściwość, gdyż pozwala na otrzymanie DESów, które w temperaturze pokojowej występują jako cieczy, ale również jako ciała stałe, co daje możliwości zastosowania ich w technikach mikroekstrakcji w charakterze ekstrahentów, jak i sorbentów [14-16]. Dlatego też, DESy są od kilku lat stosowane jako skuteczne ekstrahenty w technikach mikroekstrakcji rozpuszczalnikowych, głównie w USAEME oraz DLLME, gdyż są „zieloną” alternatywą dla lotnych, często toksycznych ekstrahentów organicznych [15]. W przypadku technik bezrozpuszczalnikowych – DESy nie są jeszcze popularne. Jednak biorąc pod uwagę możliwość zestalania w temperaturze pokojowej, ich potencjał w tym zakresie jest duży i daje szansę zastosowania tych związków jako sorbentów, np. w technice SPME [16].

DYSPERSYJNA MIKROEKSTRAKCYJA CIECZ-CIECZ (DLLME)

Technika dyspersyjnej mikroekstrakcji ciecz-ciecz (DLLME, *dispersive liquid-liquid microextraction*) po raz pierwszy została zaproponowana w 2006 roku przez prof. M. Rezaee i współpracowników [17]. Pierwotnie polegała na energicznym wprowadzeniu mieszaniny ekstrahentu i rozpuszczalnika dyspergującego do roztworu próbki wodnej. Rozpuszczalnik

dyspergujący powoduje rozproszenie ekstrahentu w całej objętości próbki w postaci bardzo małych kropelek, zwiększając powierzchnię kontaktu między fazami i znacząco przyspieszając proces ekstrakcji. Rozdzielenie fazy organicznej (ekstrahentu) od fazy wodnej (próbki) następuje w wyniku odwirowania, a ekstrakt z analitami jest pobierany do analizy wybraną techniką instrumentalną [17,18]. Schemat techniki DLLME opracowanej przez prof. M. Rezaee w 2006 roku przedstawiono na Rys. 2.



Rys. 2. Schemat techniki DLLME opracowanej przez prof. M. Rezaee [17]

W ostatnich latach rozwój techniki DLLME prowadzony jest głównie w zakresie: (1) stosowania nowych ekstrahentów, (2) wspomaganie dyspersji układu próbka wodna/ekstrahent przy użyciu np. ultradźwięków, dodatkowego wytrząsania, czy przepuszczania powietrza oraz (3) wprowadzania technik łączących DLLME, m.in. z dyspersyjną ekstrakcją do fazy stałej (dSPE, *dispersive solid-phase extraction*) lub magnetyczną ekstrakcją do fazy stałej (MSPE, *magnetic solid phase extraction*) [18-20].

Dlatego obecnie stosowanie cieczy jonowych, czy rozpuszczalników głęboko eutektycznych jako ekstrahentów skutecznie wypiera stosowanie halogenowanych węglowodorów, takich jak tetrachlorek węgla, chloroform, tetrachloroetylen, czy chlorobenzen. Nowym, obiecującym rozwiązaniem stało się również stosowanie rozpuszczalników o niskiej gęstości (LDS, *low density solvent*), a wśród nich niektórych cieczy jonowych, rozpuszczalników głęboko eutektycznych i alkoholi, m.in. n-dekanolu,

n-undekanolu. Stosowanie LDSów jako ekstrahentów daje możliwość wprowadzenia nowych modyfikacji DLLME, a mianowicie DLLME oparte na zestaleniu pływającej kropli organicznej (SFOD, *solidification of floating organic droplet*) [20,21] oraz DLLME oparte na zestaleniu fazy wodnej (SAP, *solidification of aqueous phase*) [20,22].

Zdyspergowanie układu próbka wodna/ekstrahent jest najistotniejszym etapem techniki DLLME, wpływającym na wydajność tego procesu. Biorąc pod uwagę, zarówno toksyczność stosowanych rozpuszczalników dyspergujących, jak i często niewystarczającą dyspersję układu przy użyciu tych rozpuszczalników, zaczęto wspomagać technikę DLLME odpowiednimi czynnikami, tj. ultradźwiękami (UA, *ultrasound assisted*), zmianą temperatury (TC, *temperature controlled*), dodatkowym wytrząsaniem (VA, *vortex assisted*), przepuszczaniem powietrza (AA, *air assisted*) poprawiając w ten sposób wydajność procesu ekstrakcji z wykorzystaniem techniki DLLME [23,24].

W procesie izolacji analitów z próbki, a następnie wzbogaceniu ich z wykorzystaniem techniki DLLME istotne jest zoptymalizowanie warunków ekstrakcji tak, aby uzyskać możliwie niskie wartości granicy wykrywalności (LOD, *limit of detection*) i oznaczalności (LOQ, *limit of quantification*), dobrą precyzję i powtarzalność wyników, a także możliwie wysokie wartości współczynnika wzbogacenia (EF, *enrichment factor*). Ponadto cenną kwestią jest uzyskanie odpowiedniego odzysku (R, *recovery*).

Odzysk ekstrakcji zdefiniowano jako procent całości analitu, który został wyekstrahowany do fazy ekstrahentu i obliczono z równania:

$$R\% = \frac{n_{ex}}{n_0} \times 100 = \frac{c_{ex} \times V_{ex}}{c_0 \times V_w} \times 100 = EF \times \frac{V_{ex}}{V_w} \times 100 \quad (1)$$

gdzie:

n_{ex} - ilość analitu, który został wyekstrahowany do fazy ekstrahentu,

n_0 - początkowa ilość analitu,

c_{ex} - stężenie analitu, który został wyekstrahowany do fazy ekstrahentu,

c_0 - początkowe stężenie analitu,

V_{ex} - objętość ekstrahentu,

V_w - objętość roztworu próbki [18,20].

Natomiast współczynnik wzbogacenia zdefiniowano jako stosunek stężenia analitu w fazie ekstrahentu do początkowego stężenia analitu w próbce i obliczono z równania:

$$EF = \frac{c_{ex}}{c_0} \quad (2)$$

W praktyce c_{ex} wyznacza się porównując powierzchnie pików chromatograficznych otrzymanych z dwóch różnych nastrzyków do chromatografu, tj. bezpośredniego nastrzyku roztworu wzorcowego analitu przygotowanego w ekstrakencie oraz bezpośredniego nastrzyku fazy ekstrahentu. Równania (1) i (2) doskonale spełniają swoją rolę, gdy anality oznaczają się bezpośrednio w odwirowanej fazie ekstrahentu stosując, np. chromatografię gazową czy atomową spektrometrię absorpcyjną. Jednak w przypadku, gdy w końcowym etapie analizy zastosowana zostanie wysokosprawna chromatografia cieczowa (HPLC), bezpośredni nastrzyk ekstrahentu z analitami mógłby prowadzić do znacznych zakłóceń pomiaru i uszkodzenia sprzętu szczególnie, gdy ekstrahentem jest IL lub DES o znacznej lepkości [19,20]. Dlatego fazę ekstrahentu w technice DLLME rozpuszcza się w znanej objętości rozpuszczalnika o niższej sile elucji w HPLC niż ekstrahent. Wówczas równania (1) i (2) można zastąpić odpowiednio równaniami (3) i (4):

$$R\% = \frac{(c \times V)}{c_0 \times V_w} \times 100 \quad (3)$$

$$EF = \frac{c}{c_0} \quad (4)$$

gdzie:

V - objętość rozpuszczalnika użyta do rekonstrukcji fazy ekstrahentu,

c - stężenie analitu w rozpuszczalniku użytym do rekonstrukcji fazy ekstrahentu,

c_0 - początkowe stężenie analitu,

V_w - objętość roztworu próbki [18,20].

Dobór najbardziej optymalnych warunków techniki DLLME wpływających na wydajność ekstrakcji obejmuje wybór ekstrahentu i jego objętości, wybór rozpuszczalnika dyspergującego i jego objętości, dobór pH próbki oraz dodatku soli mającego wpływ na siłę jonową układu [20,21].

Ekstrahent powinien być nierozpuszczalny w wodzie, charakteryzować się odpowiednią gęstością i lepkością oraz posiadać właściwości umożliwiające ekstrakcję analitów, takie jak odpowiednią zdolność do oddziaływań o charakterze dipol-dipol lub dyspersyjnych. Bardzo istotna, szczególnie ze względu na uzyskanie wysokich wartości EF, a jednocześnie wysokich wartości odzysku analitów, jest objętość ekstrahentu. Biorąc zatem pod uwagę współczynnik

podziału (K) można wnioskować, że zwiększenie objętości ekstrahentu prowadzi do zwiększenia odzysku analitów z fazy wodnej próbki.

$$K = \frac{C_{org}}{C_w} \quad (5)$$

gdzie:

C_{org} – stężenie analitu w fazie organicznej

C_w – stężenie analitu w fazie wodnej [18,20].

Należy jednak zwrócić uwagę, że zwiększenie objętości ekstrahentu prowadzi równocześnie do zwiększenia objętości ekstraktu. Oznacza to, że po przekroczeniu pewnej objętości ekstrahentu warunki prowadzenia ekstrakcji mogą już nie zapewniać uzyskania wystarczającego EF [19,20].

Rozpuszczalnik dyspergujący powinien być rozpuszczalny zarówno w fazie wodnej próbki, jak i w fazie ekstrahentu. Powinien również zapewnić efektywne zdyspergowanie ekstrahentu w próbce wodnej, którą następnie trzeba usunąć po odwirowaniu. Najczęściej stosowane rozpuszczalniki dyspergujące w DLLME to acetonitryl, aceton, metanol. Jednak wieloletnie doświadczenia naukowców pracujących z techniką DLLME pokazują, że bardzo często zastosowanie rozpuszczalnika dyspergującego nie jest wystarczające, dlatego ekstrakcja jest dodatkowo wspomagana [18].

Wpływ zmiany siły jonowej w technice DLLME na odzysk analitów nie zawsze jest możliwy do przewidzenia, w przeciwieństwie do wpływu pH, szczególnie dla związków o wyraźnym charakterze zasadowym lub kwaśnym, który może być wstępnie oszacowany przed wykonaniem eksperymentu. Dla analitów o charakterze kwaśnym prowadzenie ekstrakcji przy pH wyższym od ich wartości pK_a powoduje najczęściej wyraźne obniżenie wartości odzysku ze względu na występowanie tych związków w fazie wodnej w formie zjonizowanej. Dlatego w przypadku związków o charakterze kwasów lub zasad odpowiednie dobranie pH, tak aby występowały one w formie niezjonizowanych cząsteczek, prowadzi do uzyskania wyższych wartości wydajności ekstrakcji. Mimo zoptymalizowania wszystkich istotnych warunków procesu ekstrakcji, odzysk analitów nie zawsze jest na wysokim, zadowalającym poziomie. Wynika to ze specyfiki konkretnego układu ekstrakcyjnego i charakteru chemicznego analitów. Często takie problemy występują w przypadku konieczności regulacji pH, co prowadzi do zwiększenia siły jonowej w analizowanej próbce

wodnej. W wyniku tego pogorszyć może się zdyspergowanie rozpuszczalnika ekstrakcyjnego w fazie wodnej [18-20].

Nowe rozwiązania w technice DLLME

W Tabeli 2 zestawiono osiągnięte parametry walidacyjne wraz z EF w zakresie proponowanych rozwiązań metodycznych mających wpływ na wydajność techniki DLLME. Badania naukowe omówione w publikacjach **H1**, **H4** i **H12** dotyczą zastosowania zadaniowej cieczy jonowej (TSIL) lub rozpuszczalnika głęboko eutektycznego (DES) we wspomaganej ultradźwiękami dyspersyjnej mikroekstrakcji ciecz-ciecz (TSIL-UA-DLLME / DES-UA-DLLME). Natomiast badania naukowe omówione w publikacjach **H5**, **H6** i **H7** dotyczą izolacji i wzbogacania analitów z użyciem cieczy jonowej lub rozpuszczalnika głęboko eutektycznego we wspomaganej ultradźwiękami dyspersyjnej mikroekstrakcji ciecz-ciecz z zestaleniem fazy wodnej (IL-UA-DLLME-SAP / DES-UA-DLLME-SAP).

Tabela 2. Zestawienie opracowanych metod w zakresie techniki DLLME z uwzględnieniem parametrów walidacyjnych i EF

Technika izolacji i wzbogacania / oznaczenia	Ekstrahent	Anality	Próbka	EF	RSD [%]	LOD [ng/mL]	Lit.
TSIL-UA-DLLME/ CV-AAS	TOMATS	Hg ²⁺ CH ₃ Hg ⁺	wody jeziorne	310	4,0	0,03	H1
			wody morskie	200	6,0	0,40	
TSIL-UA-DLLME/ HPLC-UV	TOMATS	Cd ²⁺ Co ²⁺ Pb ²⁺	herbaty	189	9,0	0,002*	H4
				192	7,0	0,009*	
				187	8,0	0,013*	
DES-UA-DLLME/ HPLC-UV	THTDPCI:FA (1:2)	DC MCPA MCP	wody z rowów melioracyjnych	42	4,7	0,128	H12
				39	7,9	0,103	
				41	5,1	0,135	
IL-UA-DLLME-SAP/ HPLC-UV	Cyphos IL 104	Ni ²⁺ Co ²⁺ Cd ²⁺ Cu ²⁺ Pb ²⁺	wody jeziorne wody rzeczne	211	7,0	0,03	H5
				210	7,0	0,03	
				209	6,0	0,03	
				207	5,0	0,02	
				211	6,0	0,02	
DES-UA-DLLME-SAP/ HPLC-UV	THTDPCI:dekanol (1:2)	2-CA 4-CA 1-NA	woda jeziorna	119	2,9	0,07	H6
			woda rzeczna	116	5,8	0,11	
			woda morska	121	4,5	0,08	
			woda pośniegowa				
DES-UA-DLLME-SAP/ HPLC-UV	THTDPCI:TSA (1:2)	Pb ²⁺ Cd ²⁺ Co ²⁺ Ni ²⁺	wody jeziorne	154	3,2	0,05	H7
			wody rzeczne	159	4,7	0,13	
			woda ze studni	162	4,4	0,06	
				158	2,6	0,11	

*µg/g; EF – współczynnik wzbogacenia; RSD – względne odchylenie standardowe; LOD – granica wykrywalności; TSIL – zadaniowa ciecz jonowa; UA – wspomaganie ultradźwiękami; TOMATS – tiosalicylan trioktylometyloamoniowy; THTDPCI – chlorek triheksylo-(tetradecylo)fosfoniowy; FA – kwas ferulowy; DC – kwas 3,6-dichloro-2-metoksybenzoowy; MCPA – kwas 2-metylo-4-chlorofenoksyoctowy; MCP – kwas 2-metylo-4-chlorofenoksypropionowy; SAP – zestalenie fazy wodnej; Cyphos IL 104 – bis(2,4,4-trimetylopentylfosfinian triheksylo(tetradecylo)fosfoniowy; 2-CA – 2-chloroanilina; 4-CA – 4-chloroanilina; 1-NA – 1-naftyloamina; TSA – kwas tiosalicylowy.

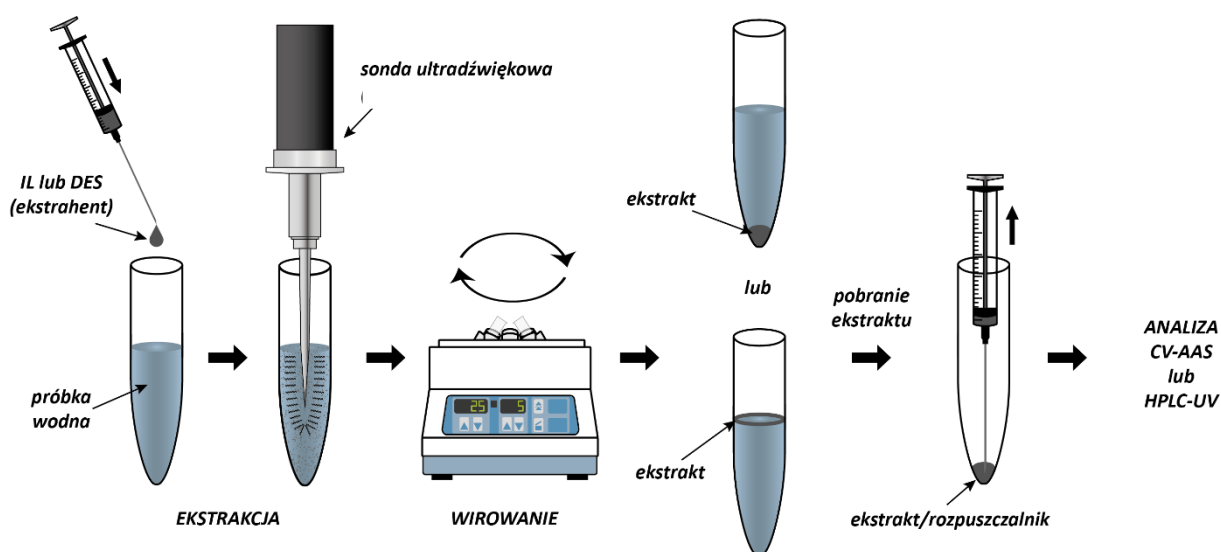
TSIL-UA-DLLME / DES-UA-DLLME

Pierwsze badania w zakresie osiągnięcia naukowego dotyczyły oznaczania rtęci nieorganicznej (Hg^{2+}) oraz rtęci organicznej (CH_3Hg^+) w próbkach wodnych. W etapie izolacji i wzbogacania analitów zastosowano opartą na zadaniowej cieczy jonowej, wspomaganą ultradźwiękami dyspersyjną mikroekstrakcję ciecz-ciecz (TSIL-UA-DLLME, *task specific ionic liquid, ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction*) [H1].

Nowatorskim rozwiązaniem było zastosowanie zadaniowej cieczy jonowej - tiosalicylanu trioktylometyloamoniowego (TOMATS, *trioctylmethylammonium thiosalicylate*), która pełniła rolę jednocześnie ekstrahenta i czynnika kompleksującego anality (Rys. 3). To rozwiązanie pozwoliło wyeliminować powszechnie stosowany w podobnych badaniach dodatkowy czynnik kompleksujący, dając możliwość skutecznego wiązania metali z grupą hydrosulfidową (-SH) ekstrahentu. Ponadto w proponowanej metodzie nie zastosowano rozpuszczalnika dyspergującego, a do zdyspergowania ekstrahentu w próbce wodnej użyto energii ultradźwiękowej. W tym celu zastosowano homogenizator ultradźwiękowy o mocy 45W, wyposażony w sondę o średnicy 2 mm. Sonda była wprowadzona do układu ekstrahent/próbka wodna (obj. 10 mL) za każdym razem na tą samą głębokość, gdzie poprzez zjawisko kawitacji w powtarzalny i wydajny sposób układ ten był dyspergowany. Czas wydajnego dyspergowania układu nie przekraczał 2 minut, co zapobiegało możliwości jego znacznego przegrzania i ewentualnej degradacji składników mieszaniny ekstrakcyjnej. Warto tu zwrócić uwagę, że w wielu badaniach opisanych w literaturze naukowej dotyczących izolacji i wzbogacania analitów techniką DLLME, do niewystarczająco zdyspergowanego układu ekstrahent /rozpuszczalnik dyspergujący/próbka wodna stosowano wspomaganie energią ultradźwiękową poprzez zanurzenie mieszanin ekstrakcyjnych w łaźni ultradźwiękowej. Jednak tego typu rozwiązanie daje ryzyko nierównomiernego zdyspergowania mieszanin ekstrakcyjnych ze względu na znaczące zmiany przestrzenne nasilenia kawitacji w łaźni ultradźwiękowej, co wpływa na niską powtarzalność wyników.

Po odwirowaniu faz, ekstrahent ze względu na znaczną lepkość nie mógł być bezpośrednio poddawany analizie, dlatego po usunięciu fazy wodnej znajdujący się na dnie próbki TOMATS (30 μL) był rozpuszczany w 220 μL etanolu. Dzięki niewielkiej ilości analizowanego ekstraktu z rozpuszczalnikiem uzyskano dla opracowanej metody wysokie wartości współczynnika wzbogacenia równe 310 i 200 odpowiednio dla Hg^{2+} i CH_3Hg^+ .

Do oznaczania analitów zastosowano technikę absorpcyjnej spektrometrii atomowej w połączeniu z generowaniem zimnych par (CV AAS, *cold vapour atomic absorption spectrometry*), do której wykorzystano analizator rtęci Aula-254 wyposażony w lampę bezelektrodową emitującą promieniowanie o długości fali 253,7 nm. Dla opracowanej metody uzyskano dobrą precyzję w zakresie 4-6% oraz granicę wykrywalności równą 0,03 ng/mL i 0,40 ng/mL odpowiednio dla Hg^{2+} i CH_3Hg^+ . Poprawność opracowanej metody sprawdzono oznaczając jony Hg^{2+} i CH_3Hg^+ w certyfikowanych materiałach odniesienia (NRCC DOLT-2, NIST 1643e). Odzysk analitów dla materiałów odniesienia mieścił się w przedziale 95-103%.

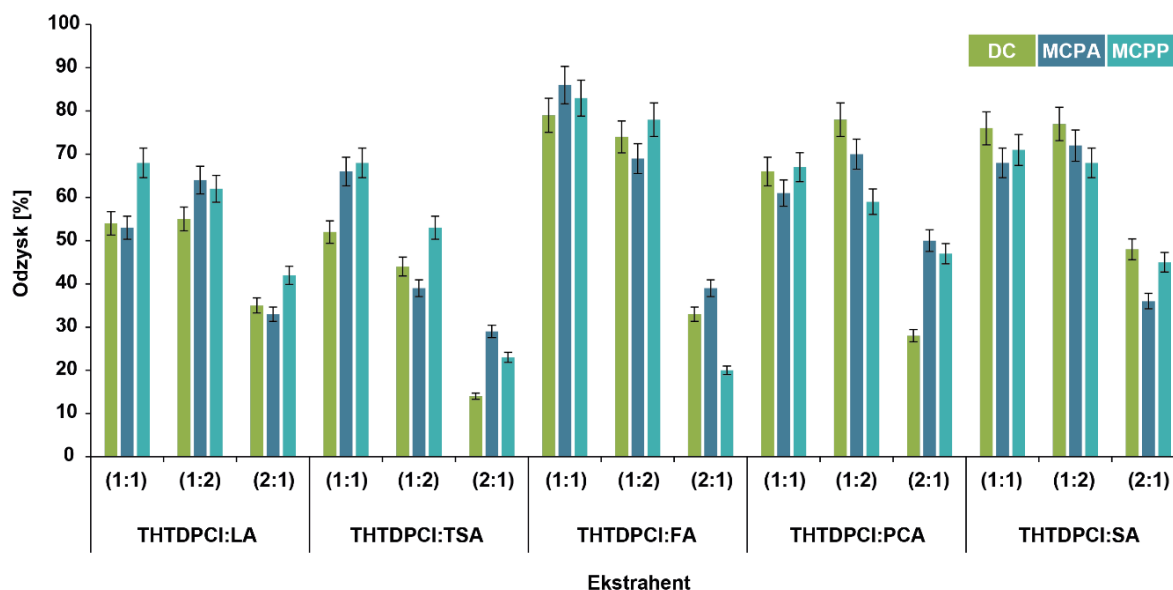


Rys. 3. Schemat proponowanych technik TSIL-UA-DLLME / DES-UA-DLLME [H1, H4, H12]

Biorąc pod uwagę wysoki odzysk metody wzbogacania z użyciem TOMATS jako ekstrahentu jonów Hg^{2+} , w kolejnym badaniu [H4] zastosowano tę samą metodę do wzbogacania jonów Cd^{2+} , Co^{2+} i Pb^{2+} w próbkach herbat, a następnie oznaczono ich zawartość w postaci kompleksów tych metali z ekstrahentem techniką HPLC-UV. Przy zastosowaniu optymalnych warunków procesu izolacji i wzbogacania, dla każdego analitu uzyskano wysoką wartość współczynnika EF równą 200. Dla proponowanej metody uzyskano precyzję w zakresie 8-12% oraz LOD równe 0,002 $\mu g/g$, 0,009 $\mu g/g$ i 0,013 $\mu g/g$ odpowiednio dla jonów Cd^{2+} , Co^{2+} i Pb^{2+} . Poprawność metody oceniono oznaczając w/w jony metali w certyfikowanych materiałach odniesienia o podobnej matrycy - w liściach herbaty (INCT-TL-1) oraz w mieszance ziół (INCT-MPH-2) dla których uzyskano odzysk w zakresie 90–104%. Zaproponowane w publikacji H4 badania potwierdziły skuteczność zadaniowej cieczy jonowej

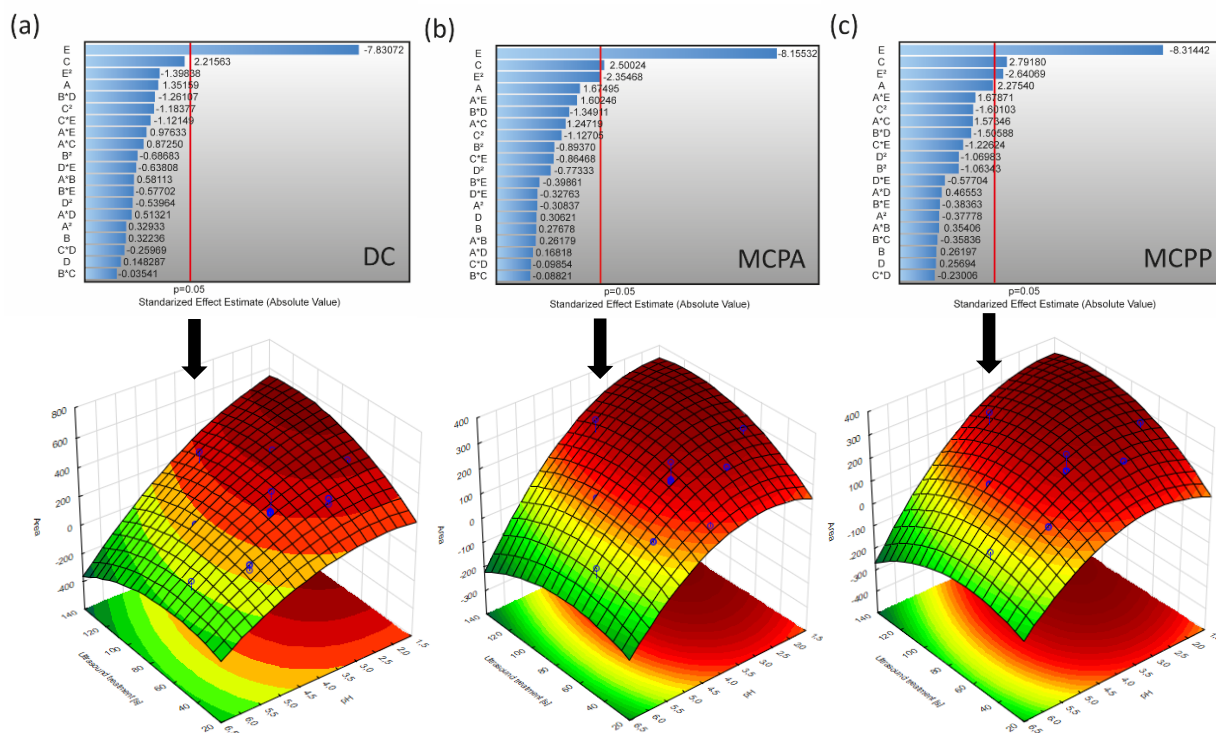
jako ekstrahentu i czynnika kompleksującego jony metali jednocześnie i możliwość ich oznaczania zarówno technikami spektroskopowymi, jak i chromatograficznymi (jako związki kompleksowe tych metali z TOMATS). Schemat izolacji i wzbogacania z wykorzystaniem techniki TSIL-UA-DLLME przedstawiono na Rys. 3.

Metodę UA-DLLME/HPLC-UV zastosowano również do izolacji, wzbogacania i oznaczenia śladowych ilości wybranych herbicydów pochodnych chlorofenoksykwasów w próbkach wód z rowów melioracyjnych [H12]. Jednak tym razem w roli ekstrahentu sprawdzono 15 nowo otrzymanych (wcześniej nie znanych w literaturze naukowej) rozpuszczalników głęboko eutektycznych (Rys.4). We wszystkich zastosowanych DESach jako akceptor wiązania wodorowego zastosowano sól fosfoniową – chlorek triheksylo-(tetradecylo)fosfoniowy (THTDPCI, *trihexyltetradecylphosphonium chloride*), natomiast jako donor wiązania wodorowego zastosowano kwas laurynowy (LA, *lauric acid*), kwas tiosalicylowy (TSA, *thiosalicylic acid*), kwas ferulowy (FA, *ferulic acid*), kwas protokatechowy (PCA, *protocatechuic acid*), kwas synapowy (SA, *sinapic acid*) w stosunkach molowych HBA do HBD odpowiednio 1:1, 1:2 oraz 2:1 każdy. Wszystkie w/w DESy były cieczami lżejszymi od wody, o dość dużej lepkości, dlatego po odwirowaniu faz występowały w postaci pierścienia w górnej części probówki, który po uprzednim usunięciu fazy wodnej i wysuszeniu, można było rozpuścić w niewielkiej ilości rozpuszczalnika organicznego, aby następnie poddać analizie chromatograficznej. Wpływ wybranych do eksperymentu DESów (jako ekstrahentów) na odzysk oznaczanych herbicydów: kwasu 3,6-dichloro-2-metoksybenzoowego (DC), kwasu 2-metylo-4-chlorofenoksyoctowego (MCPA) i kwasu 2-metylo-4-chlorofenoksypropionowego (MCP) przedstawiono na Rys. 4. Zdecydowanie wyższy odzysk (powyżej 70%) uzyskano dla herbicydów stosując DESy oparte na kwasach FA, PCA i SA. Najprawdopodobniej wynika to z możliwości oddziaływań pierścieni aromatycznych zawartych w strukturze zarówno analizowanych herbicydów, jak i w/w DESów. Ostatecznie do dalszych badań wybrano DES o strukturze THTDPCI:FA (1:1).



Rys. 4. Wpływ wybranych DESów na odzysk herbicydów

Nowością w niniejszej metodzie było zastosowanie centralnego planu złożonego (CCD, *central composite design*), do zoptymalizowania jednocześnie pięciu najistotniejszych dla techniki DES-UA-DLLME czynników, co zdecydowanie skróciło czas optymalizacji w porównaniu ze stosowaną we wcześniejszych badaniach „optymalizacją metodą jednej zmiennej”. W CCD zadano zakres eksperymentalny 5 istotnych dla wydajności proponowanej metody czynników: objętości ekstrahentu (A), ilości NaCl (B), czasu stosowania energii ultradźwiękowej do zdyspergowania układu (C), czasu wirowania (D) i wartość pH próbki (E). Na tej podstawie w programie Statistica wygenerowano szereg eksperymentów, które przeprowadzono, a następnie na podstawie wartości odzysku otrzymano wykresy Pareto z uwzględnieniem istotnych dla eksperymentu czynników oraz wykresy 3D zależności pomiędzy wszystkimi czynnikami. Dla wszystkich analizowanych herbicydów najistotniejszymi okazały się: wartość pH próbki (E) oraz czas stosowania energii ultradźwiękowej (C). Wykresy Pareto oraz wykresy 3D przedstawiające zależność pomiędzy czynnikami C i E dla trzech oznaczanych herbicydów przedstawiono na Rys. 5. Biorąc pod uwagę niskie wartości pK_a oznaczanych herbicydów najlepszą wydajność ekstrakcji można uzyskać przy $pH=2$. Ponadto czas stosowania energii ultradźwiękowej do zdyspergowania roztworu, będący jednocześnie czasem ekstrakcji wynosi od 80 do 120 sekund dla poszczególnych herbicydów.



Rys. 5. Wykresy Pareto oraz wykresy 3D zależności pomiędzy czasem stosowania energii ultradźwiękowej (C) i pH próbki (E) dla: (a) DC, (b) MCPA i (c) MCPP

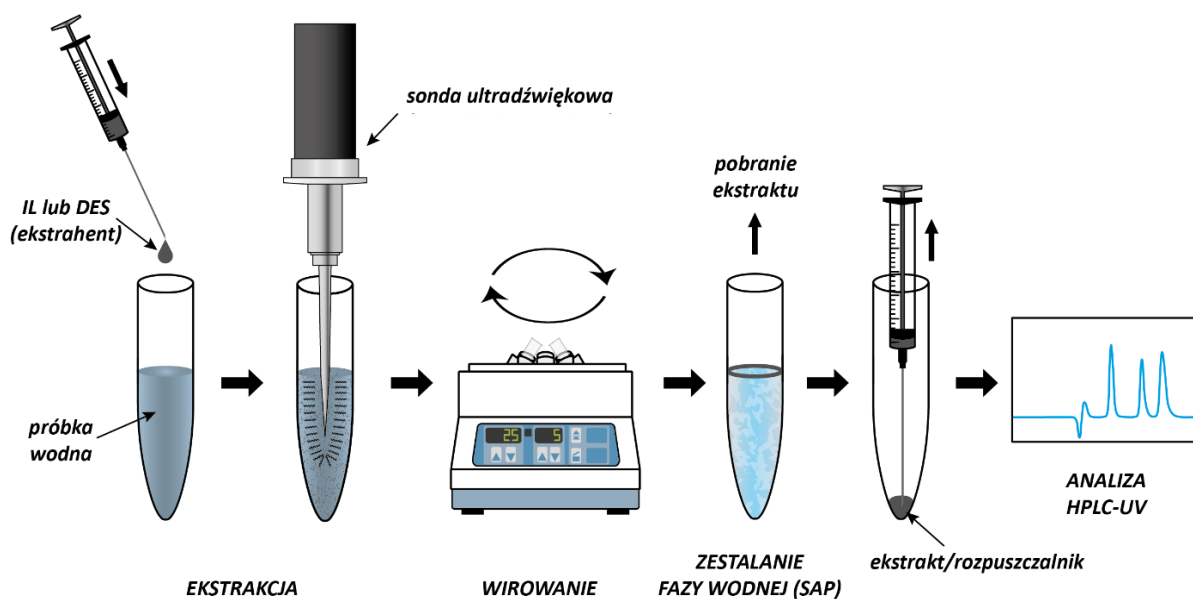
Dla zaproponowanej metody uzyskano dobre wartości precyzji, mieszczące się w zakresie 3,2-9,7%, sprawdzone na trzech poziomach stężeń: 1,0, 5,0 i 40,0 ng/mL. Współczynniki wzbogacenia wynosiły 42, 39 i 41, odpowiednio dla DC, MCPA i MCPP. Ponadto metoda ta została z powodzeniem zastosowana do oznaczania w/w herbicydów w próbkach wód z rowów melioracyjnych z odzyskiem w zakresie 70%-93%.

IL-UA-DLLME-SAP / DES-UA-DLLME-SAP

Istotnym czynnikiem wpływającym na wydajność ekstrakcji w DLLME jest dobrze dobrany ekstrahent, gdyż musi on posiadać właściwości pozwalające wpasować się w mieszaninę ekstrakcyjną, jak również być łatwy do ilościowego oddzielenia od fazy wodnej po odwirowaniu. Większość stosowanych w DLLME ekstrahentów to związki o gęstości większej od gęstości wody, więc po odwirowaniu opadają na dno próbki, co może utrudniać etap pobrania ekstraktu do analizy. Jednak zastosowanie w roli ekstrahentu rozpuszczalnika o niskiej gęstości (LDS, *low density solvent*) pozwala łatwiej rozdzielić fazy, gdyż ekstrakt po odwirowaniu unosi się na powierzchni próbki wodnej. Szczególnie interesujące są niektóre alkohole np.: n-dekanol, n-undekanol, które mają temperaturę krzepnięcia w zakresie 10-

25°C, dlatego można je zestalić poprzez zamrożenie, a następnie łatwo pobrać z nad próbki. Ten etap często jest wprowadzany do techniki DLLME i jest znany jako zestalanie pływającej kropli organicznej (SFOD, *solidification of floating organic droplet*) [21].

W omawianym osiągnięciu naukowym zaproponowano zastosowanie jako ekstrahentów – cieczy jonowych i rozpuszczalników głęboko eutektycznych lżejszych od wody o temperaturze krzepnięcia, która nie pozwala na ich zestalenie, gdyż istotą proponowanego rozwiązania jest zestalenie fazy wodnej (SAP, *solidification of aqueous phase*). Opracowana metoda to wspomagana ultradźwiękami dyspersyjna mikroekstrakcja ciecz-ciecz z zestalaniem fazy wodnej (UA-DLLME-SAP, *ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction with solidification of aqueous phase*), która zastosowana została w publikacjach **H5**, **H6** i **H7**. Schemat proponowanych technik IL-UA-DLLME-SAP [**H5**] i DES-UA-DLLME-SAP [**H6**, **H7**] przedstawiono na Rys. 6.



Rys. 6. Schemat proponowanej metody izolacji i wzbogacania analitów z wykorzystaniem technik IL-UA-DLLME-SAP [H5] i DES-UA-DLLME-SAP [H6, H7]

W badaniach opisanych w publikacji [**H5**] zastosowano metodę IL-UA-DLLME-SAP do izolacji i wzbogacania wybranych jonów metali (Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+}) po kompleksowaniu ich 1-pirolidynokarboditionianem amonowym (APDC, *ammonium pyrrolidinedithiocarbamate*). Mając na uwadze wydajne zdyspergowanie układu próbka wodna/ekstrahent, również w tym przypadku zastosowano energię ultradźwiękową zamiast

klasycznej dyspersji rozpuszczalnikiem. W roli ekstrahentu zastosowano ciecz jonową - bis(2,4,4-trimetylo-pentylofosfinian triheksylo(tetradecylo)fosfoniowy (Cyphos IL 104, *trihexyl(tetradecyl)phosphonium bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinate*), która jest cieczą lżejszą od wody ($\rho=0,887$ g/mL) o temperaturze krzepnięcia zdecydowanie niższej od temperatury krzepnięcia wody, co pozwoliło na zastosowanie jej do wzbogacania techniką DLLME z końcowym etapem zestalania fazy wodnej. Dla opracowanej metody uzyskano niskie wartości LOD w zakresie 0,02-0,03 ng/mL oraz dobrą precyzję poniżej 7%. Prowadząc optymalizację warunków ekstrakcji udało się uzyskać wysoki odzysk stosując tylko 10 μ L ekstrahentu, co wiązało się również z uzyskaniem wysokiej wartości EF w zakresie 207-211. Unoszącą się na powierzchni zamrożonej fazy wodnej kroplę ekstraktu można było łatwo pobrać i przenieść do próbki, aby po dodaniu niewielkiej objętości rozpuszczalnika ekstrakt zawierający kompleksy metali z APDC poddać analizie chromatograficznej. Poprawność tej metody oceniono poprzez wykorzystanie jej do oznaczania analitów w certyfikowanych materiałach odniesienia: wodzie deszczowej (TMRAIN-04) i w wodzie zawierającej śladowe ilości pierwiastków (NIST 1643e) z odzyskiem w zakresie 97-102%. Zaproponowana metoda **[H5]** została również z powodzeniem zastosowana do oznaczania śladowych ilości metali w próbkach wód rzecznych i jeziornych.

Mając na uwadze uzyskaną wysoką wydajność zaproponowanej metody, postanowiono ją przetestować z zastosowaniem w roli ekstrahentu nowo zsyntezowanej grupy sześciu DESów, w których akceptorem wiązania wodorowego był chlorek triheksylo-(tetradecylo)fosfoniowy (THTDPCI), natomiast donorami były 4,4'-tiobisbenzenotiol (TBBT) lub kwas tiosalicylowy (TSA) w różnych stosunkach molowych HBD do HBA z tendencją do zwiększania zawartości donora **[H7]**. Ponadto do syntezy DESów celowo wybrano donory, które zawierały grupę hydrosulfidową, dając potencjalnie szansę na otrzymanie DESów o właściwościach ekstrakcyjnych i kompleksujących metale jednocześnie. W/w DESy (lżejsze od wody) zastosowano do izolacji i wzbogacania wybranych jonów metali (Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}) z wykorzystaniem procedury opartej na DES-UA-DLLME-SAP, bez zastosowania czynnika kompleksującego, a najwyższy odzysk uzyskano dla DESu złożonego z THTDPCI i TSA w stosunku molowym 1:2. Po optymalizacji warunków etapu izolacji i wzbogacania, metodę powyższą z powodzeniem zastosowano do oznaczania metali w postaci kompleksów z ekstrahentem w próbkach wodnych z dobrą precyzją (< 6,7%), niskimi wartościami LOD

(0,005-0,013 ng/mL), odzyskiem (91,4-101,6%) i wysokim współczynnikiem wzbogacenia (154-162). Poprawność tej metody również oceniono poprzez wzbogacanie i oznaczanie analitów w certyfikowanych materiałach odniesienia.

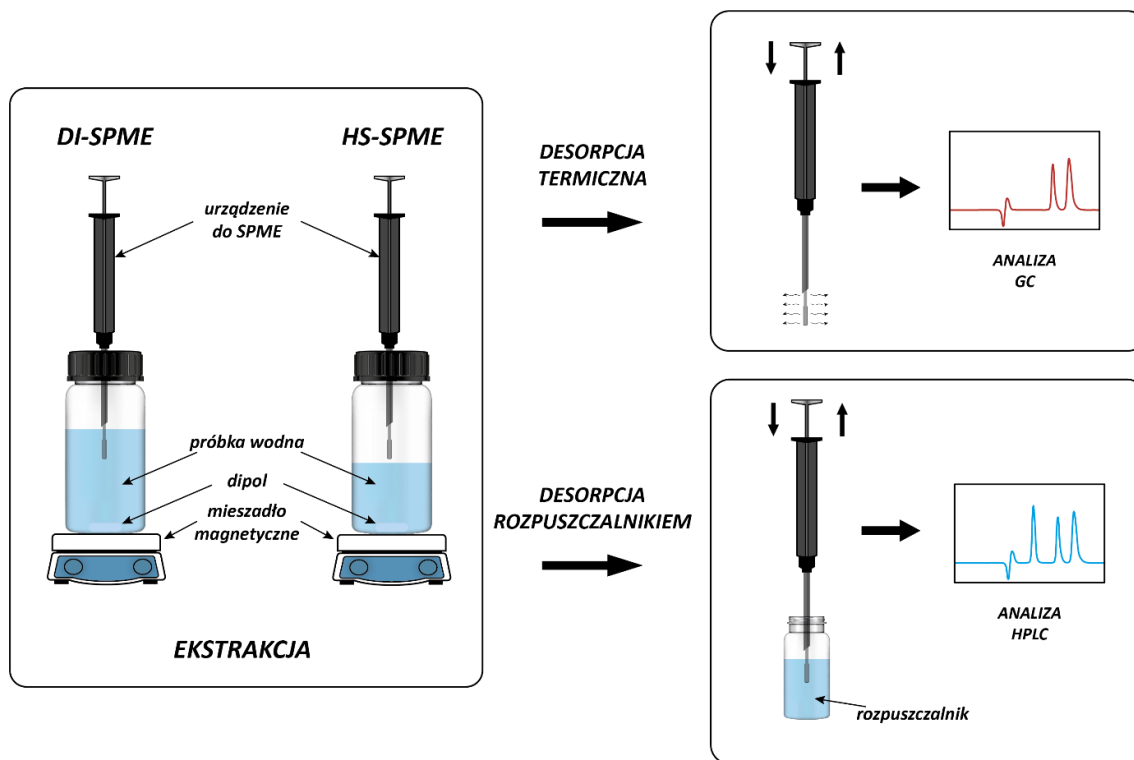
Kolejną grupę nowo zsyntezowanych DESów stanowiły lżejsze od wody mieszaniny eutektyczne soli fosfoniowej (THTDPCI) oraz alkoholi: dekanolu i dodekanolu. Otrzymane w stosunkach molowych 1:1, 1:2 i 1:3 mieszaniny eutektyczne zostały zastosowane jako ekstrahenty do izolacji i wzbogacania amin aromatycznych: 2-chloroaniliny, 4-chloroaniliny oraz 1-naftyloaminy w próbkach wodnych [H6]. Również w tym przypadku użyto niewielką objętość ekstrahentu (40 μ L), którą po ekstrakcji można było pobrać z fazy wodnej, uzyskując wysokie wartości współczynnika EF w zakresie 116-121. Zaproponowana metoda została sprawdzona na trzech poziomach stężeń (0,4 ng/mL, 5 ng/mL i 40 ng/mL) z dobrą precyzją poniżej 9% i odzyskiem w zakresie 85,1–99,9%.

Zaletą zastosowanych ekstrahentów: fosfoniowej cieczy jonowej oraz DESów opartych na fosfoniowym akceptorze wiązania wodorowego jest ich gęstość niższa od gęstości wody i niska temperatura krzepnięcia, co daje możliwość zestalenia fazy wodnej i wydajnego pobrania ciekłego w temperaturze ujemnej ekstraktu. Ponadto ekstrahenty na bazie soli fosfoniowych wymagały znacznie krótszego czasu stosowania energii ultradźwiękowej, potrzebnego do wydajnego zdyspergowania w próbce wodnej, która wynosiła 60 sekund.

MIKROEKSTRAKCYJA DO FAZY STACJONARNEJ (SPME)

Najważniejsza bezrozpuszczalnikowa technika wzbogacania - mikroekstrakcja do fazy stacjonarnej (SPME) w swojej podstawowej formie została opracowana w 1990 roku przez prof. J. Pawliszyna [25]. Urządzenie do SPME wykonane jest z włókna kwarcowego pokrytego cienką warstwą sorbentu. Włókno jest zamocowane w igle. Proces ekstrakcji analitów techniką SPME odbywa się poprzez zanurzenie włókna z odpowiednią fazą stacjonarną w roztworze próbki (DI-SPME, *direct immersion solid phase microextraction*) lub wprowadzenie go do fazy nadpowierzchniowej (HS-SPME, *headspace solid phase microextraction*), a proces ekstrakcji jest prowadzony do osiągnięcia stanu równowagi. Następnie zaadsorbowane anality desorbują się bezpośrednio w chromatografii gazowej (desorpcja termiczna) lub do rozpuszczalnika, aby następnie oznaczyć je odpowiednią techniką rozdzielania np. HPLC.

Schemat techniki DI-SPME i HS-SPME oraz możliwości desorpcji przedstawiono na Rys. 7 [25,26].



Rys. 7. Schemat techniki SPME [25]

Z punktu widzenia zasad GAC, ważny jest bezrozpuszczalnikowy charakter ekstrakcji (adsorpcji), a także stosowanie niewielkiej ilości rozpuszczalnika lub brak rozpuszczalnika na etapie desorpcji oraz możliwość wielokrotnego użycia sorbentu na nośniku po oczyszczeniu i kondycjonowaniu, dlatego odpowiednie podejście do zastosowania techniki SPME może spełnić te wymagania [25,26].

Ze względu na popularność techniki SPME do izolacji i wzbogacania analitów występujących w próbkach na poziomach śladowych, przez ostatnie 30 lat zaproponowano wiele nowych rozwiązań mających na celu zwiększenie wydajności procesu m.in. poprzez wprowadzanie:

- nowych rozwiązań geometrii nośnika (włókno, siatka, igła, mieszadełko, rurka),
- automatyzacji i miniaturyzacji SPME,
- nowych sorbentów (poza komercyjnie dostępnymi polimerami, stosowane są nanorurki węglowe, grafen, struktury metaloorganiczne, polimery z nadrukiem molekularnym, immunosorbenty, ciecze jonowe, polimerowe ciecze jonowe),

- możliwości zastosowania techniki SPME do analizy próbek wcześniej niedostępnych dla tej techniki [26-28].

Spośród wielu odmian techniki SPME, szczególną uwagę należy zwrócić na mikroekstrację do cienkiego filmu fazy stacjonarnej (TF-SPME, *thin film solid-phase microextraction*). TF-SPME różni się od klasycznej SPME geometrią nośnika, gdyż stosowany jest nośnik o płaskiej, a przez to bardziej rozwiniętej powierzchni w porównaniu z włóknem SPME. Tym samym większa jest powierzchnia sorbentu w postaci cienkiego filmu na nośniku. Pierwsze urządzenie do TF-SPME zostało zaproponowane w 2003 roku [29] i od tego czasu dokonano wielu modyfikacji, zarówno w kształcie nośników, jak i materiałów, z których zostały one wykonane (siatki węglowe, krzemionkowe włókno szklane). Przydatność urządzeń TF-SPME do analizy na poziomie śladów oraz możliwość wygodnego pobierania próbek *in situ*, sprawia, że jest alternatywą dla klasycznej techniki SPME [30,31].

Zasada działania techniki SPME polega na podziale wzbogacanych analitów między dwie fazy: próbkę wodną i sorbent. W związku z tym masa analitu w fazie sorbentu (m_s) zależy przede wszystkim od stałej podziału analitów pomiędzy te dwie fazy. Stała podziału $K_{s/w}$ (równanie 6) jest ilorazem stężeń analitów w stanie równowagi w fazie sorbentu (c_s) i fazie wodnej (c_w):

$$K_{s/w} = \frac{c_s}{c_w} = \frac{m_s}{m_w} \times \frac{V_w}{V_s} \quad (6)$$

gdzie:

V_w - objętość fazy wodnej,

V_s - objętość fazy sorbentu,

m_s - masa analitu w fazie sorbentu,

m_w - masa analitu w fazie wodnej [27,28].

Po osiągnięciu stanu równowagi w SPME, można uznać, że masa początkowa analitu w fazie wodnej jest sumą masy analitu w fazie wodnej i w fazie sorbentu. Po uwzględnieniu początkowej masy analitu w fazie wodnej równanie przyjmuje postać zależności masy analitu w fazie sorbentu:

$$m_s = \frac{c_{w,0} \times V_w \times K_{s/w} \times V_s}{K_{s/w} + V_w} \quad (7)$$

Z równania 7 można wywnioskować, że masa analitu w sorbencie jest zależna od jego stężenia początkowego w próbce wodnej ($c_{w,0}$), a początkowa ilość analitu jaka znajdzie się w sorbencie, zależy od stałej podziału oraz od objętości fazy sorbentu i próbki. Przy bardzo dużej objętości próbki, stosunek $V_w/(K_{s/w}+V_w)$ jest bliski jedności, co skraca równanie do postaci:

$$m_s = K_{s/w} \times c_{w,0} \times V_s \quad (8)$$

co potwierdza, że ilość analitu ekstrahowana do fazy sorbentu jest niezależna od objętości próbki wodnej. Jest to bardzo istotna zależność, gdyż umożliwia pomiar stężenia analitów w próbkach o dużej objętości, np. poprzez zanurzenie urządzenia SPME z sorbentem bezpośrednio w dużym zbiorniku wodnym [26-28].

Oprócz ilości wyekstrahowanych analitów, istotne są: odzysk (R) i współczynnik wzbogacenia (EF), które dla techniki SPME można opisać odpowiednio równaniami (9) i (10):

$$R (\%) = \frac{n_e^{eq}}{n_s^0} \times 100 \quad (9)$$

gdzie:

n_e^{eq} - ilość równowagowa analitów w medium ekstrakcyjnym,

n_s^0 - początkowa ilość analitów w próbce [26].

$$E = \frac{c_e^{eq}}{c_s^0} = \frac{n_e^{eq}}{n_s^0} \times \frac{V_s}{V_e} \quad (10)$$

gdzie:

c_e^{eq} - stężenie równowagowe analitów w medium ekstrakcyjnym,

c_s^0 - początkowe stężenie analitów w próbce,

n_e^{eq} - ilość równowagowa analitów w medium ekstrakcyjnym,

n_s^0 - początkowa ilość analitów w próbce,

V_s – objętość próbki,

V_e – objętość medium ekstrakcyjnego [26].

Dobór optymalnych warunków procesu ekstrakcji z wykorzystaniem techniki SPME wpływających na wydajność procesu obejmuje wybór nośnika z sorbentem, ilość sorbentu, czas ekstrakcji, czas desorpcji, wartość pH próbki oraz dodatek soli (siła jonowa) [26,27].

Sorbenty stosowane w różnych odmianach techniki SPME to związki o zróżnicowanych właściwościach zarówno fizykochemicznych, jak i termicznych, a adsorpcja analitów zależy od ich powinowactwa do zastosowanego sorbentu. Pierwsze i do dziś popularne są sorbenty dostępne komercyjnie oparte na polisiloksanach. Są one stabilnymi termicznie i chemicznie cieczami, posiadającymi odpowiednią lepkość, ponadto można je modyfikować chemicznie, poprzez dodatek różnych grup funkcyjnych, uzyskując w ten sposób różną selektywność, która umożliwia szybką sorpcję analitów. Najpopularniejsze sorbenty polimerowe to polidimetylosiloksan (PDMS, *polydimethylsiloxane*) lub mieszanina polidimetylosiloksanu i diwinylobenzenu (PDMS/DVB, *polydimethylsiloxane/divinylbenzene*). Inne sorbenty polimerowe stosowane w SPME to poliakrylany (PA, *polyacrylate*) oraz kopolimery, takie jak carbowax/DVB czy DVB/carboxen/PDMS [27,32,33]. W ostatnich latach naukowcy zaproponowali wiele różnych sorbentów oraz materiałów hybrydowych opartych na nanorurkach węglowych (CNTs, *carbon nanotubes*), tlenku grafenu (GO, *graphene oxide*), strukturach metaloorganicznych (MOFs, *metal-organic frameworks*), polimerach z nadrukiem molekularnym (MIPs, *molecularly imprinted polymers*) immunosorbentach (ISs, *immunosorbents*), cieczach jonowych oraz polimerowych cieczach jonowych (PILs, *polymeric ionic liquids*) [32-34]. PILs to polimery syntezowane z monomerów IL, które w porównaniu z cieczami jonowymi posiadają wiele zalet jako sorbenty, gdyż charakteryzują się wyższą lepkością i większą wytrzymałością mechaniczną, jednocześnie wykazując porównywalną do nich selektywność ekstrakcji. Ponadto powłoki na bazie PIL nie są podatne na „sptywanie” z włókna, szczególnie w wysokich temperaturach podczas desorpcji w GC. W rezultacie powłoki na bazie PIL nie muszą być ponownie powlekane po każdym etapie ekstrakcji i desorpcji [8,11]. Zarówno ciecze jonowe, jak i ich polimery poddawane są różnym metodom immobilizacji na włóknach, m.in. przez silanizację powierzchni przy użyciu alkoksylanu funkcjonalizowanego cieczą jonową, „przyklejanie” krzemionki związanej cząsteczkami IL/PIL do nośnika, osadzanie elektrochemiczne kompozytów IL/polimer. Dzięki temu udaje się uzyskać stabilne mechanicznie i termicznie powłoki włókien SPME [11].

W ostatnim czasie w literaturze naukowej zaczynają pojawiać się materiały sorpcyjne na bazie rozpuszczalników głęboko eutektycznych [35-43]. W większości z tych badań stosowane są DESy oparte na chlorku choliny (ChCl, *choline chloride*), najpopularniejszym akceptorze wiązań wodorowych używanym do ich syntezy. Ponadto DESy są stosowane do wytwarzania sorbentów SPME w formie materiałów hybrydowych z PDMS [38], MIPs [36,37,39], GO [42,43] oraz z glikolem etylenowym dimetyloakrylanu (EGDMA, *ethylene glycol dimethylacrylate*) [35], czy z alginianem wapnia (CA, *calcium alginate*) [40]. Ciekawe również okazuje się elektrochemiczne osadzanie sorbentu - polipirolu (PPy, *polypyrrole*) z DES na włóknie [41]. Wszystkie przykłady badań naukowych zastosowania DESów w technice SPME zestawiono w Tabeli 3.

Tabela 3. Przegląd literatury naukowej dotyczącej zastosowania DESów w technice SPME [35-43]

Anality	Próbki	Technika ekstrakcji	Sorbent	DES (stosunek molowy)	Detekcja	Lit.
leki	osocze, wody	in tube SPME	poly(DES-EGDMA)	ChCl : IA (1:1.5)	HPLC-UV	35
antyoksydanty	zielone herbaty	DM-SPME	Fe ₃ O ₄ -TDES-MIPs	ChCl : OA : PG (1:1:1)	HPLC-UV	36
kwas protokatechowy	<i>Ilex chinensis</i> Sims	mini-SPME	TDES-MIPs	ChCl : PCA : EG (1:1:2)	HPLC-UV	37
lotne rozpuszczalniki	wody	SPME	PDMS-HDES	EP : MTOACI (2:1)	GC-FID	38
estry ftalowe	jogurty, wody, oleje jadalne	HFLMP-SPME	MOF-DES/MIPs	ChCl : EG (2:1)	GC-FID	39
HMF	kawy	SPME	CA/DES	ChCl:PEG (1:1)	HPLC-UV	40
losartan	wody osocze mocz	EC-IT-SPME	PPy/DES	ChCl:mocznik (1:2)	HPLC-UV	41
polichlorowane naftaleny	krewetki	SPME	GO/DES	ChCl:glukoza (1:2)	GC-MS	42
Ag ⁺	wody, włosy	HF-SPME	GO/DES	ChCl:mocznik (1:2)	FAAS	43

EGDMA – glikol etylenowy dimetyloakrylanu; ChCl- -chlorek choliny; IA – kwas itakonowy; DM - dyspersyjna magnetyczna; TDES – potrójny rozpuszczalnik głęboko eutektyczny; MIPs – polimery z nadrukiem molekularnym; OA – kwas szczawiowy; PG – glikol propylenowy; PDMS – poli(dimetylosiloksan); PCA – kwas protokatechowy; EG – glikol etylenowy; EP - etyloparaben; MTOACI – chlorek metylotrioktyloamoniowy; MOF – struktura metaloorganiczna; HMF – 5-hydroksymetylofurfural; CA – alginian wapnia; EC – osadzany elektrochemicznie; PPy – polipirol; PEG – glikol polietylenowy; GO – tlenek grafenu;

Czas ekstrakcji w SPME zależy od czasu ustalania się równowagi między próbką wodną a fazą sorbentu. Adsorpcję analitów z próbki do fazy sorbentu przyspiesza dodatkowe mieszanie roztworu. Ponieważ warstwa sorbentu na włóknie ma niewielką grubość w zakresie

7-100 μm , stan równowagi ustala się szybko i w praktyce czas ekstrakcji wynosi zwykle od 5 do 30 min [26,28]. Ponadto pojemność sorpcyjna sorbentu jest ograniczona i wydłużanie czasu kontaktu z próbką może prowadzić do zmniejszenia wydajności ekstrakcji.

Polarność sorbentu dobierana jest z uwzględnieniem polarności analitów. Wydajność ekstrakcji w technice SPME w dużym stopniu zależy od wartości stałej podziału analitu między sorbentem a próbką wodną. Jeśli dobór sorbentu jest utrudniony ze względu na właściwości analitów (obecność w próbce znacznych ilości substancji o podobnej strukturze chemicznej), można zastosować proces derywatywacji, czyli przeprowadzenie analitów w pochodne o innej strukturze chemicznej od pozostałych składników matrycy. Pochodne analitów powinny mieć inne właściwości fizykochemiczne, takie jak niższą temperaturę wrzenia lub inną polarność. Niższa temperatura wrzenia zwiększa ich lotność, a mniejsza polarność zwiększy stałą podziału na niepolarną fazie stacjonarnej, co w rezultacie zwiększa wydajność ekstrakcji [27,28].

Masa analitu w fazie sorbentu zależy również od powierzchni sorbentu. Dostępne są włókna o grubości warstwy sorbentu od 7 do 100 μm . Czas adsorpcji w fazie sorbentu zależy od grubości warstwy sorbentu oraz od wielkości cząsteczek analitów. Sorbenty o większej grubości warstwy stosuje się do ekstrakcji niskocząsteczkowych i lotnych analitów. Natomiast sorbenty o mniejszej grubości warstwy stosuje się do ekstrakcji związków o wyższych masach cząsteczkowych i mniejszej lotności. Grubość warstwy sorbentu należy również wybierać biorąc pod uwagę proces desorpcji analitu. Substancje o wyższych temperaturach wrzenia szybciej desorbują się z cienkiej warstwy sorbentu [26-28].

Nowe rozwiązania w technice SPME

W Tabeli 4 zestawiono osiągnięte parametry walidacyjne wraz z EF w zakresie proponowanych rozwiązań metodycznych mających wpływ na wydajność techniki SPME. Badania naukowe omówione w publikacji **H2** dotyczą wzbogacania analitów techniką SPME opartą na zadaniowej cieczy jonowej naniesionej w postaci cienkiego filmu na nośnik będący rurką z PTFE (TSIL-PTFE-SPME), natomiast badania naukowe omówione w publikacjach **H8-H11** dotyczą izolacji i wzbogacania analitów techniką SPME z zastosowaniem stałego rozpuszczalnika głęboko eutektycznego lub materiału hybrydowego DES z polimerem PDMS naniesionych na nośnik siatkowy w formie cienkiego filmu (DES-TF-SPME, PDMS/DES-TF-SPME).

Tabela 4. Zestawienie opracowanych metod w zakresie techniki SPME wraz z uwzględnieniem parametrów walidacyjnych i EF

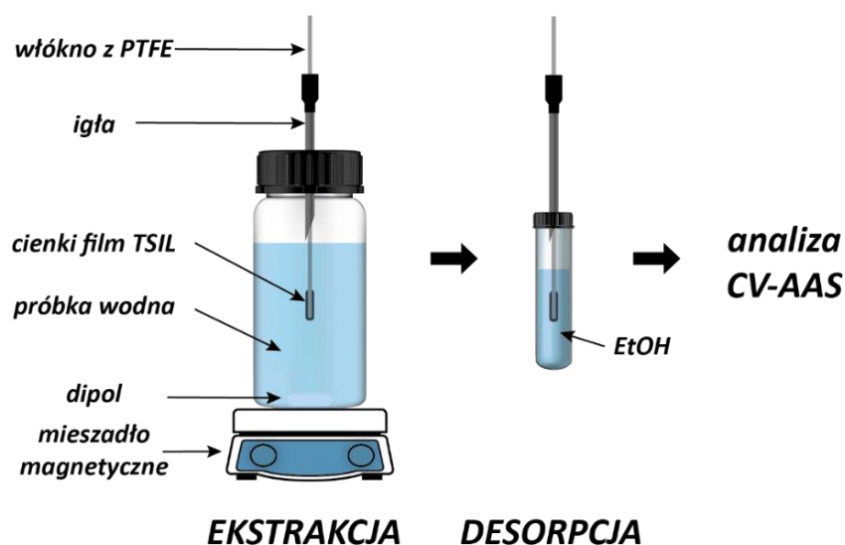
Technika izolacji i wzbogacania /oznaczania	Medium ekstrakcyjne	Anality	Próbka	EF	RSD [%]	LOD [ng/mL]	Lit.
TSIL-PTFE-SPME/ CV-AAS	TOMATS	Hg ²⁺	gleby	21	5,0	0,04	H2
DES-TF-SPME/ HPLC-UV	THTDPCI:dokozaol (1:2)	MP EP PP	wody jeziorne	173	3,6- 6,5	0,018	H8
			wody rzeczne	183		0,034	
				166		0,055	
sol-gel PDMS/DES- TF-SPME/HPLC-UV	THTDPCI:dokozaol (1:2) +PDMS	MP EP PP	wody jeziorne	186	3,8 4,5	0,023	H9
			wody rzeczne	177		0,031	
				174		0,062	
DES-TF-SPME/ HPLC-UV	BDMHACI:kwas laurynowy (1:3)	HCHO	wody jeziorne wody rzeczne	178	4,8	0,15	H10
DES-TF-SPME/ HPLC-UV	THTDPCI:kwas stearynowy (1:2)	DC	wody rzeczne	69	5,6 8,1 5,9	0,165	H11
		MCPA	wody z rowów	65		0,148	
		MCPA	melioracyjnych	71		0,161	

EF – współczynnik wzbogacenia; RSD – względne odchylenie standardowe; LOD – granica wykrywalności; TSIL – zadaniowa ciecz jonowa; PTFE – politetrafluoroetylen; TOMATS – tiosalicylan trioktylometyloamoniowy; TF-SPME – mikroekstrakcja do cienkiego filmu fazy stacjonarnej; THTDPCI – chlorek triheksylo(tetradecylo)fosfoniowy; MP – metyloparaben; EP – etyloparaben; PP – propyloparaben; PDMS – poli(dimetylosiloksan); BDMHACI – chlorek benzyldimetyloheksyloamoniowy; LA - kwas laurynowy; DC – kwas 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesowy; MCPA - kwas 2-metylo-4-chlorofenoksyoctowy; MCPA - kwas 2-metylo-4-chlorofenoksypropionowy.

TSIL-PTFE-SPME

Uzyskanie wysokiej wydajności ekstrakcji związków rtęci z zastosowaniem zadaniowej cieczy jonowej – TOMATS jako ekstrahentu w technice DLLME [**H1**], stało się inspiracją do powtórzenia eksperymentu w układzie bezrozpuszczalnikowym, gdzie TOMATS postanowiono nanieść na włókno w postaci cienkiego filmu. Na tej podstawie opracowano metodę izolacji i wzbogacania rtęci z próbek gleby z zastosowaniem włókna z politetrafluoroetylenu pokrytego zadaniową cieczą jonową w mikroekstrakcji do fazy stacjonarnej (TSIL-PTFE-SPME, *task specific ionic liquid on polytetrafluoroethylene based solid phase microextraction*) w połączeniu z CV-AAS. Przed naniesieniem TSIL włókna PTFE przygotowano tak, aby ich powierzchnia była bardziej szorstka w celu ułatwienia osadzenia filmu cieczy jonowej. Zoptymalizowano objętość osadzonej na włóknie cieczy jonowej oraz czas ekstrakcji. W optymalnych warunkach dla opracowanej metody uzyskano niską wartość LOD równą 0,04 ng/mL oraz dobrą precyzję równą 5%. Współczynnik wzbogacenia wynosił 21. Poprawność proponowanej metody oceniono na podstawie analizy certyfikowanych materiałów referencyjnych (SRM 2709 San Joaquin Soil, SRM 2711 Montana Soil i SRM 2704 Buffalo River Sediment). Wartości odzysków dla materiałów odniesienia mieściły się

w przedziale 97–100% [H2]. Schemat zaproponowanej techniki izolacji i wzbogacania - TSIL-PTFE-SPME przedstawiono na Rys. 8.



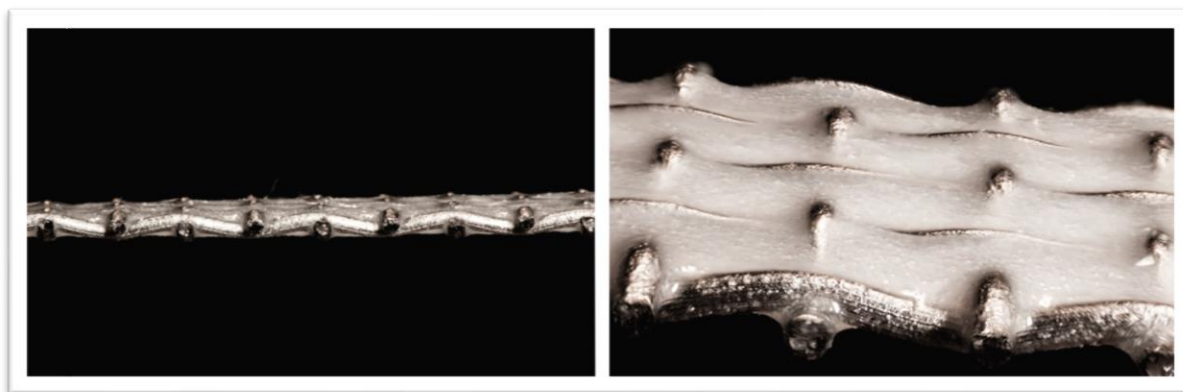
Rys. 8. Schemat proponowanej techniki TSIL-PTFE-SPME [H2]

DES-TF-SPME i PDMS/DES-TF-SPME

Możliwość nieograniczonego łączenia donorów i akceptorów wiązania wodorowego pozwala na syntezę DESów o bardzo zróżnicowanych właściwościach. Projektując, a następnie syntezując DESy brano pod uwagę ich polarność oraz właściwości fizykochemiczne określające ich potencjalne zastosowanie do izolacji i wzbogacania wybranych grup analitów. Spośród wszystkich zsyntezowanych DESów, większość stanowiły nierozpuszczalne w wodzie cieczy o potencjalnych możliwościach zastosowania w rozpuszczalnikowych technikach mikroekstrakcji. Ich zastosowanie w technice DLLME zaprezentowano w publikacjach **H6**, **H7**, **H12**. Jednak część otrzymanych DESów po ochłodzeniu do temperatury pokojowej zestalała się, co dało możliwości zastosowanie tych związków jako sorbentów w technikach mikroekstrakcji bezrozpuszczalnikowych. Dlatego zsyntezowane stałe DESy poddano wstępnej klasyfikacji jako potencjalne materiały sorpcyjne. Wzięto pod uwagę przede wszystkim ich stały stan skupienia w temperaturze pokojowej, nierozpuszczalność w wodzie i w rozpuszczalnikach organicznych oraz lepkość. Spośród otrzymanych DESów wybrano 45 spełniających założone kryteria, a jednocześnie kwalifikujące je jako materiały sorpcyjne do mikroekstrakcji do fazy stacjonarnej cienkiego filmu (TF-SPME, *thin film solid-phase microextraction*). Do dalszych badań wzięto pod uwagę DESy, w strukturze których rolę HBA

pełniły: chlorki fosfoniowe (np. chlorek triheksyloitetradecylofosfoniowy), chlorki amoniowe (np. chlorek benzylodimetylo-heksadecyloamoniowy), czy chlorki imidazoliowe (np. chlorek 1-decylo-3-metyloimidazoliowy), natomiast rolę HBD pełniły alkohole (m.in. n-dokozanol) czy kwasy karboksylowe (m.in. kwas dodecyłowy), w różnych stosunkach molowych HBA do HBD. Właściwości termiczne DESów na tym etapie badań nie były określone, gdyż z założenia anality po ekstrakcji do sorbentu miały być desorbowane metodą rozpuszczalnikową i oznaczane techniką HPLC.

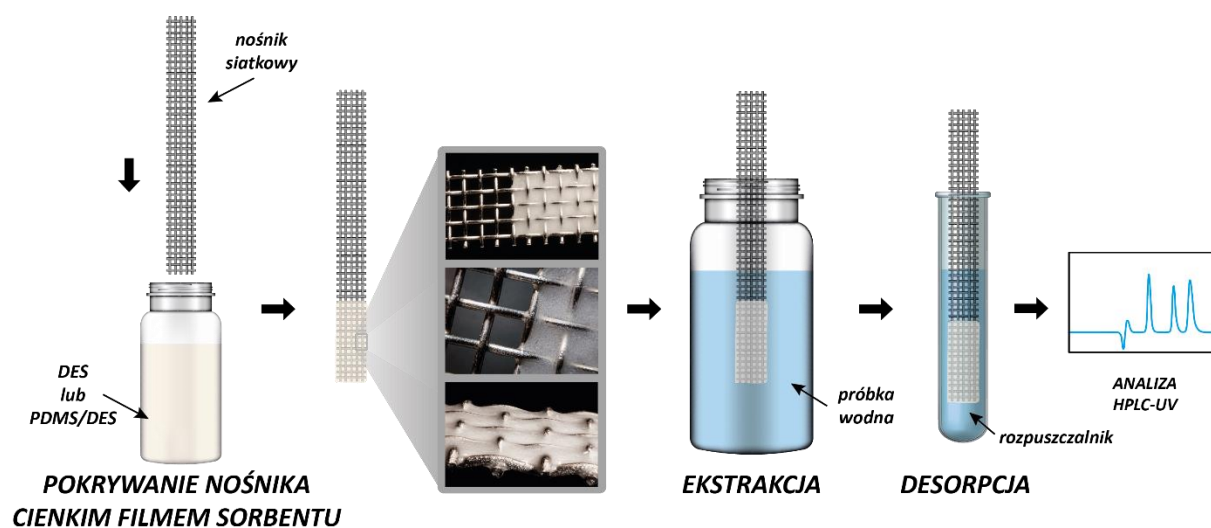
Zsyntezowane DESy nanoszono metodą zanurzeniową w postaci cienkiego filmu na nośnik, którym była siatka ze stali nierdzewnej przycięta do powtarzalnych wymiarów. Siatka gwarantowała uzyskanie większej powierzchni sorpcyjnej w porównaniu do nośników dotychczas stosowanych w technice TF-SPME. Na tym etapie konieczne było przetestowanie wytrzymałości mechanicznej sorbentów względem dość intensywnego wytrząsania, jakie było niezbędne zarówno podczas etapu ekstrakcji, jak i desorpcji analitów. Ponadto nośniki siatkowe ważono przed i po naniesieniu sorbentu. Masa naniesionego sorbentu wynosiła około kilkudziesięciu miligramów, np. masa materiału hybrydowego PDMS/DES wynosiła $35,6 \pm 0,4$ mg. Sorbent wypełniał „oczka” siatki w całości, a grubość warstwy sorbentu była równa grubości drutu, z którego była wykonana siatka czyli $400 \mu\text{m}$ (Rys. 9).



Rys.9. Wypełnienie nośnika siatkowego sorbentem PDMS/DES

DESy zsyntezowane z chlorku triheksyloitetradecylofosfoniowego (jako HBA) i n-dokozanolu (jako HBD) oraz chlorku benzylodimetyloheksadecyloamoniowego (jako HBA) i kwasu dodecyłowego (jako HBD) w stosunku molowym 1:1, 1:2 i 1:3 zastosowano do izolacji i wzbogacania, a następnie oznaczenia parabenów w wodnych próbkach środowiskowych z wykorzystaniem techniki HPLC. Dla opracowanej metody oznaczania

parabenów z użyciem sorbentu - chlorek triheksylotetradecylofosfoniowy i n-dokozaol (1:2), uzyskano wysoką wartość EF (166-183), dobrą precyzję w zakresie 3,6-6,5% oraz odzysk w zakresie 68,1-91,4%. Jednak po oczyszczeniu i kondycjonowaniu siatkę z naniesionym sorbentem dla tej samej procedury analitycznej można było użyć jeszcze tylko trzy razy uzyskując powtarzalne wyniki [H8]. Przy czwartym cyklu widoczne było zmniejszenie wytrzymałości materiału na włóknie (kruszenie się sorbentu) co miało swoje odzwierciedlenie w zdecydowanie niższych wartościach odzysku i precyzji. Dlatego, w celu zwiększenia wytrzymałości sorbentu na nośniku metodą zol-żel przygotowano materiały hybrydowe złożone z poli(dimetylosiloksanu) i DESu (THTDPCI:dokozaol, 1:2), a następnie naniesiono je w postaci cienkiego filmu na nośnik siatkowy. Proces ten praktycznie nie wpłynął na współczynnik wzbogacenia, wydajność ekstrakcji i precyzję pomiaru, natomiast dał możliwości wielokrotnego zastosowania sorbentu, do więcej niż 10 powtórzeń procedury analitycznej na jednym układzie materiał hybrydowy/nośnik [H9]. Schemat techniki izolacji i wzbogacania - DES-TF-SPME przedstawiono na Rys. 10.



Rys. 10. Schemat proponowanej techniki DES-TF-SPME [H8-H11]

Ponadto porównano możliwości sorpcyjne materiału PDMS/DES, DES i stosowanego od dekad w technice SPME, polidimetylosiloksanu (PDMS). Wyniki przedstawione w Tabeli 5 pokazują, że użycie sorbentów DES i PDMS/DES spowodowało około 10% większy odzysk parabenów niż przy użyciu materiału PDMS. Odzysk parabenów dla materiału hybrydowego PDMS/DES był tylko nieznacznie niższy niż dla materiału DES, jednak PDMS/DES był bardziej

wytrzymałym materiałem i mógł być użyty do ekstrakcji co najmniej 10 razy bez śladów uszkodzeń z precyzją na poziomie 4-5%.

Tabela 5. Porównanie wyników oznaczania parabenów w próbce wody jeziornej przy użyciu różnych materiałów sorpcyjnych z wykorzystaniem techniki TF-SPME/HPLC-UV

Materiał sorpcyjny	Anality	Dodano 10,0 ng/mL		
		Oznaczono [ng/mL]	RSD [%] (n=3)	Odzysk [%]
PDMS	MP	7,69±0,42	5,5	76,9
	EP	7,56±0,32	4,2	75,6
	PP	7,35±0,39	5,3	73,5
DES	MP	9,55±0,62	6,5	95,5
	EP	8,98±0,55	6,1	89,8
	PP	9,39±0,68	7,2	93,9
PDMS/DES	MP	8,77±0,35	4,0	87,7
	EP	8,66±0,44	5,1	86,6
	PP	8,75±0,39	4,5	87,5

PDMS – poli(dimetylosiloksan), MP – metyloparaben, EP – etyloparaben, PP – propyloparaben

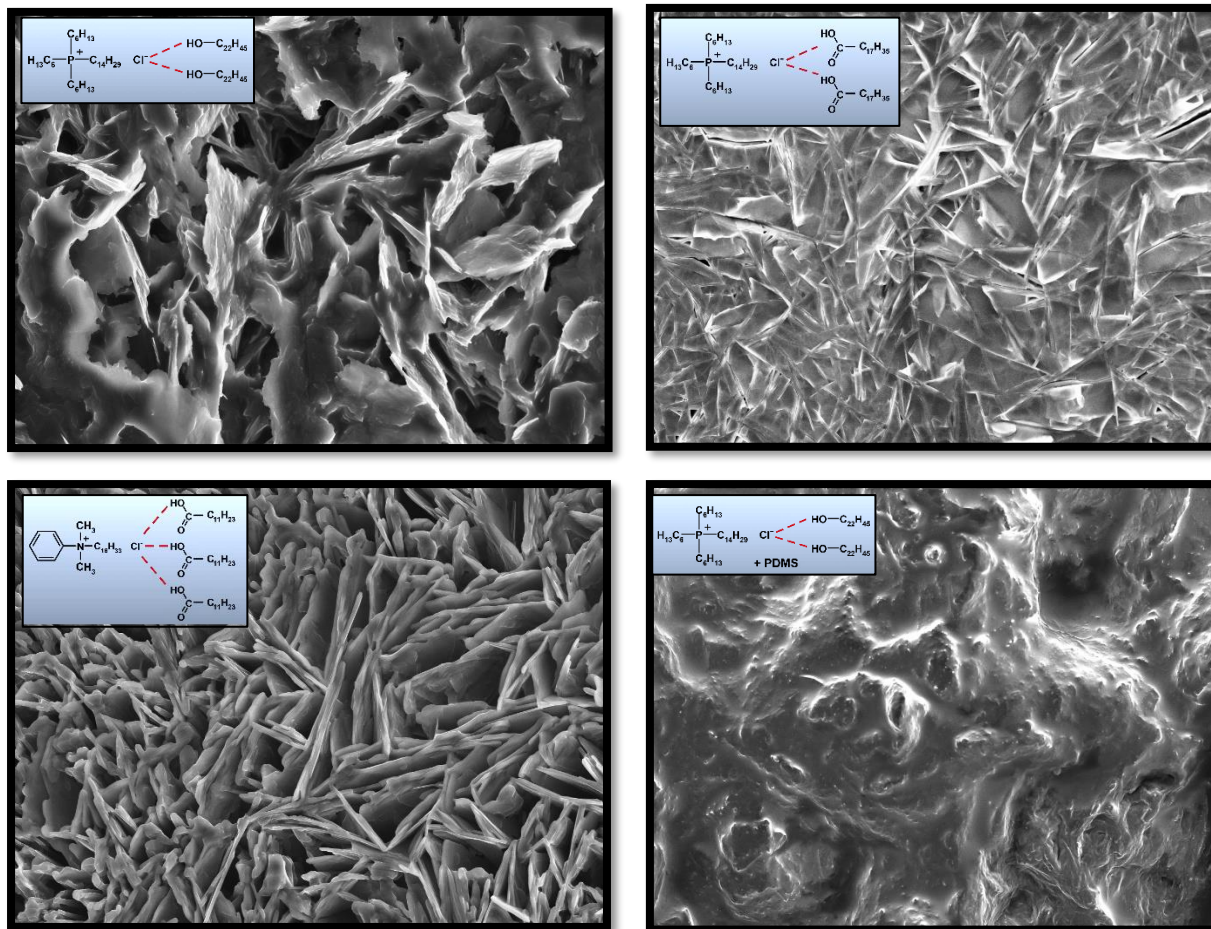
Metoda TF-SPME-HPLC-UV bazująca na DESach z powodzeniem zastosowana została do izolacji i wzbogacania formaldehydu (po uprzednim zderywatyzowaniu) w wodnych próbkach środowiskowych [H10]. Spośród nowych sorbentów największą skuteczność izolacji i wzbogacania formaldehydu wykazał DES składający się z chlorku benzylodimetyloheksadecyloamoniowego (BDMHACl) i kwasu laurynowego w stosunku molowym 1:3. Dla opracowanej metody osiągnięto precyzję od 3,3% (dla pierwszego użycia sorbentu) do 4,8% (dla kolejnego użycia sorbentu) oraz odzysk w zakresie od 78,0 do 99,1%. Uzyskano również wysoki współczynnik wzbogacenia równy 178.

Metodę DES-TF-SPME zastosowano również do izolacji i wzbogacania wybranych herbicydów, tj. kwasu 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesowego (DC), kwasu 2-metylo-4-chlorofenoksyoctowego (MCPA) i kwasu 2-metylo-4-chlorofenoksypropionowego (MCP) w próbkach wodnych. Optymalizację warunków ekstrakcji, tj. objętości próbki, wartość pH próbki, czasu ekstrakcji i czasu desorpcji oraz ilości dodanego NaCl wykonano z zastosowaniem centralnego planu złożonego. Na podstawie wykresów Pareto określono, że pH próbki oraz jej objętość to najistotniejsze czynniki mające wpływ na wydajność ekstrakcji. Spośród zastosowanych nowych DESów w przypadku wzbogacania herbicydów najwyższy odzysk uzyskano dla mieszaniny chlorku triheksylo(tetradecylo)fosfoniowego i kwasu stearynowego

w stosunku molowym 1:2. Stosując ten sorbent oznaczane herbicydy wzbogacono 69, 65 i 71-krotnie (odpowiednio dla DC, MCPA i MCPP). Uzyskano dobry odzysk (72-94%) i precyzję (3,2-11,1%), a opracowana metoda została zastosowana do oznaczania w/w herbicydów w próbkach pobranych z rowów melioracyjnych i rzek **[H11]**. Również w tym przypadku wzięto pod uwagę możliwość wielokrotnego użycia sorbentu DES. Po wzbogaceniu herbicydów, nośnik z sorbentem oczyszczono, kondycjonowano i osuszono w eksykatorze, po czym użyto do kolejnego cyklu ekstrakcji. Eksperyment powtórzono 7-krotnie. Wyniki wskazują na wysoki odzysk w 6 kolejnych cyklach ekstrakcji i zauważalny spadek w 7 cyklu. Choć precyzja obliczona z 7 cykli wydaje się zadowalająca (6,4-12,1%), to odrzucenie ostatniego wyniku znacznie ją poprawia (1,1-2,0%). Ze względu na polarność sorbentu, niższą ekstrakcję obserwowaną w 7 cyklu ekstrakcji można byłoby przypisać utracie jego masy na skutek nieznacznego rozpuszczania DESu w wodzie.

W celu zweryfikowania tej hipotezy ważono sorbent przed i po dłuższym zanurzeniu w wodzie. Trzy odpowiednie fragmenty sorbentu przechowywano w eksykatorze przez czas 1 godziny, po czym ważono. Następnie przechowywano je w wodzie przez kolejną godzinę (z jednoczesnym mieszaniem), suszono w eksykatorze (czas=1h) i ponownie ważono. Proces powtórzono dla sorbentu zanurzonego w wodzie przez 24 godziny. Po 1 godzinie odnotowano spadek masy sorbentu o $2,0 \pm 0,2\%$, co można przypisać jedynie wyflukaniu niektórych nieprzereagowanych substratów obecnych jeszcze w strukturze sorbentu, gdyż po 24 godzinach ubytek masy (w stosunku do masy początkowej) wyniósł zaledwie $2,1 \pm 0,5\%$. Świadczy to o tym, że masa sorbentu jest stabilna i nie następuje zauważalne rozpuszczanie DESu w wodzie.

Struktury DESów, które zastosowano jako sorbenty w technice TF-SPME **[H8-H11]** zostały scharakteryzowane za pomocą spektroskopii w podczerwieni (FT-IR) oraz spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii (EDS). Zdjęcia powierzchni zastosowanych w badaniach DESów wykonane przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) przedstawiono na Rys. 11.



Rys.11. Zdjęcia DESów zastosowanych jako sorbenty w TF-SPME wykonane przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego [H8-H11]

PODSUMOWANIE I NOWOŚCI NAUKOWE

W osiągnięciu naukowym [H1-H12] wprowadzono nowe rozwiązania w zakresie izolacji i wzbogacania do znanych od lat technik DLLME i SPME. Następnie wybrane śladowe ilości zanieczyszczeń środowiska były oznaczane wybranymi technikami instrumentalnymi. Do najważniejszych nowości w proponowanych badaniach należą:

- 1) Zaprojektowanie i synteza około 150 nowych, wcześniej nie znanych w literaturze naukowej rozpuszczalników głęboko eutektycznych, ich charakterystyka fizykochemiczna, szczególnie pod kątem użycia ich jako mediów ekstrakcyjnych w technik DLLME i SPME. Dodatkowo potwierdzenie obecności określonych grup funkcyjnych oraz wiązań wodorowych techniką FT-IR oraz w przypadku sorbentów określenie składu pierwiastkowego metodą EDS oraz wykonanie zdjęć powierzchni sorbentów przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego.

- 2) Zastosowanie zadaniowej cieczy jonowej (TOMATS) lub rozpuszczalnika głęboko eutektycznego (THTDPCI:TSA) zawierających w strukturze grupę hydrosulfidową jako ekstrahentów i jednocześnie czynników kompleksujących metale ciężkie. Wprowadzenie możliwości oznaczanie związków kompleksowych (ekstrahent-metal) techniką HPLC-UV.
- 3) Zastosowanie energii ultradźwiękowej do bardzo efektywnego i szybkiego zdyspergowania układu próbka wodna/ekstrahent, bez potrzeby stosowania rozpuszczalnika dyspergującego. Sonda ultradźwiękowa była wprowadzana do mieszaniny ekstrakcyjnej za każdym razem na tą samą głębokość, gdzie poprzez zjawisko kawitacji w powtarzalny i wydajny sposób układ ten był dyspergowany. Czas wydajnego dyspergowania układu nie przekraczał 2 minut, co zapobiegało możliwości jego znacznego przegrzania i ewentualnej degradacji składników mieszaniny ekstrakcyjnej.
- 4) Wprowadzenie nowego rozwiązania do techniki DLLME, w którym po ekstrakcji i rozdzieleniu faz, zamrażano fazę wodną w celu efektywnego pobrania lżejszego od wody ekstrahenta, tj. Cyphos IL 104 oraz rozpuszczalników głęboko eutektycznych - THTDPCI:dekanol (1:2) oraz THTDPCI:TSA (1:2).
- 5) Zastosowanie w technice SPME siatki ze stali nierdzewnej jako nośnika sorbentów opartych na DESach oraz materiałów hybrydowych typu PDMS/DES. Opracowanie procedury nanoszenia powtarzalnej warstwy cienkiego filmu sorbentu na nośnik. Sprawdzenie wytrzymałości w/w materiałów na nośnikach z uwzględnieniem możliwości ich wielokrotnego użycia.
- 6) Dla każdej z opracowanych metod uzyskano wysokie wartości współczynników wzbogacenia, dobrą lub bardzo dobrą precyzję oraz niskie granice wykrywalności (Tabela 2 – DLLME, Tabela 4 – SPME) , a wprowadzane rozwiązania metodyczne prowadzono z poszanowaniem zasad Zielonej Chemii Analitycznej.
- 7) Zastosowanie centralnego planu złożonego z jednoczesną optymalizacją 5 czynników istotnych dla wydajności technik DLLME **[H12]** i SPME **[H11]**.

PLANY BADAWCZE

W dalszej pracy badawczej planuję skupić się na projektowaniu i syntezie obszernej grupy nowych naturalnych rozpuszczalników głęboko eutektycznych (NADESs, *natural deep eutectic solvents*) oraz materiałów hybrydowych opartych NADESach z polimerami lub cząstkami magnetycznymi. Następnie określone będą właściwości fizykochemiczne, sorpcyjne, termiczne otrzymanych materiałów z możliwością zastosowania ich do izolacji i wzbogacania technikami TF-SPME oraz M-d- μ SPE. Następnie śladowe ilości zanieczyszczeń środowiska będą oznaczane jedną z wybranych technik instrumentalnych (HPLC, GC, AAS). Zaproponowane materiały oparte na NADESach będą dużym wkładem w rozwój „zielonych” technik analitycznych.

BIBLIOGRAFIA

1. S. Armenta, S. Garrigues, M. de la Guardia, *Green Analytical Chemistry*, Trends Anal. Chem. 27 (2008) 497-511.
2. A. Gałuszka, Z. Migaszewski, J. Namieśnik, *The 12 principles of green analytical chemistry and the SIGNIFICANCE mnemonic of green analytical practices*, Trends Anal. Chem. 50 (2013) 78-84.
3. A. Kurowska-Susdorf, M. Zwierzdzyński, A. Martinović Bevanda, S. Talić, A. Ivanković, J. Płotka-Wasyłka, *Green analytical chemistry: Social dimension and teaching*, Trends Anal. Chem. 111 (2019) 185-196.
4. L. Xia, J. Yang, R. Su, W. Zhou, Y. Zhang, Y. Zhong, S. Huang, Y. Chen, G. Li, *Recent progress in fast sample preparation techniques*, Anal. Chem. 92 (2020) 34-48.
5. J. Płotka-Wasyłka, M. Rutkowska, K. Owczarek, M. Tobiszewski, J. Namieśnik, *Extraction with environmentally friendly solvents*, Trends Anal. Chem. 91 (2017) 12-25.
6. I. Pacheco-Fernández, V. Pino, *Green solvents in analytical chemistry*, Curr. Opin. Green Sustain. Chem. 18 (2019) 42-50.
7. Z. Lei, B. Chen, Y.M. Koo, D.R. MacFarlane, *Introduction: Ionic Liquids*, Chem. Rev. 117 (2017) 6633-6635.
8. J. Feng, H.M. Loussala, S.Han, X. Ji, C. Li, M. Sun, *Recent advances of ionic liquids in sample preparation*, Trends Anal. Chem. 125 (2020) 115833.
9. R. Marcinkowska, K. Konieczna, Ł. Marcinkowski, J. Namieśnik, A. Kloskowski, *Application of ionic liquids in microextraction techniques: Current trends and future perspectives*, Trends Anal. Chem. 119 (2019) 115614.
10. I. Rykowska, J. Ziemblińska, I. Nowak, *Modern approaches in dispersive liquid-liquid microextraction (DLLME) based on ionic liquids: A review*, J. Mol. Liq. 259 (2018) 319-339.
11. H. Yu, T.D. Ho, J.L. Anderson, *Ionic liquid and polymeric ionic liquid coatings in solid-phase microextraction*, Trends Anal. Chem. 45 (2013) 219-232.
12. B.B. Hansen, S. Spittle, B. Chen, D. Poe, Y. Zhang, J.M. Klein, A. Horton, L. Adhikari, T. Zelovich, B.W. Doherty, B. Gurkan, E.J. Maginn, A. Ragauskas, M. Dadmun, T.A. Zawodzinski, G.A. Baker, M.E. Tuckerman, R.F. Savinell, J.R. Sangoro, *Deep Eutectic Solvents: A Review of Fundamentals and Applications*, Chem. Rev. 121 (2021) 1232-1285.
13. K.A. Omar, R. Sadeghi, *Physicochemical properties of deep eutectic solvents: A review*, J. Mol. Liq. 360 (2022) 119524.
14. Á. Santana-Mayor, R. Rodríguez-Ramos, A.V. Herrera-Herrera, B. Socas-Rodríguez, M.Á. Rodríguez-Delgado, *Deep eutectic solvents. The new generation of green solvents in analytical chemistry*, Trends Anal. Chem. 134 (2021) 116108.
15. G. Li, K.H. Row, *Utilization of deep eutectic solvents in dispersive liquid-liquid microextraction*, Trends Anal. Chem. 120 (2019) 115651.

16. O.E. Plastiras, E. Andreasidou, V. Samanidou, *Microextraction techniques with deep eutectic solvents*, *Molecules* 25 (2020) 6026.
17. M. Rezaee, Y. Assadi, M.-R. Milani Hosseini, E. Aghaee, F. Ahmadi, S. Berijani, *Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction*, *J. Chromatogr. A* 1116 (2006) 1-9.
18. A. Zgoła-Grześkowiak, T. Grześkowiak, *Dispersive liquid-liquid microextraction*, *Trends Anal. Chem.* 30 (2011) 1382-1399.
19. M. Sajid, *Dispersive liquid-liquid microextraction: Evolution in design, application areas, and green aspects*, *Trends Anal. Chem.* 152 (2022) 116636.
20. C. Bosch Ojeda, F. Sánchez Rojas, *Separation and preconcentration by dispersive liquid-liquid microextraction procedure: a review*, *Chromatographia* 69 (2009) 1149-1159.
21. F.R. Mansour, N.D. Danielson, *Solidification of floating organic droplet in dispersive liquid-liquid microextraction as a green analytical tool*, *Talanta*, 170 (2017) 22-35.
22. J.G. March, V. Cerdà, *A novel procedure for phase separation in dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of the aqueous phase*, *Talanta*, 156-157 (2016) 204-208.
23. H. Sereshti, P. Khorram, N. Nouri, *Recent trends in replacement of disperser solvent in dispersive liquid-liquid microextraction methods*, *Sep. Pur. Rev.* 48 (2019) 159-178.
24. A. Szreniawa-Sztajnert, B. Zabiegała, J. Namieśnik, *Developments in ultrasound-assisted microextraction techniques for isolation and preconcentration of organic analytes from aqueous samples*, *Trends Anal. Chem.* 49 (2013) 45-54.
25. C. L. Arthur, J. Pawliszyn, *Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers*, *Anal. Chem.* 62 (1990) 2145-2148.
26. M. Sajid, M.K. Nazal, M. Rutkowska, N. Szczepańska, J. Namieśnik, J. Płotka-Wasyłka, *Solid phase microextraction: apparatus, sorbent materials, and application*, *Crit. Rev. Anal. Chem.* 49 (2019) 271-288.
27. N. Reyes-Garces, E. Gionfriddo, G.A. Gomez-Rios, M.N. Alam, E. Boyaci, B. Bojko, V. Singh, J. Grandy, J. Pawliszyn, *Advances in solid phase microextraction and perspective on future directions*, *Anal. Chem.* 90 (2018) 302-360.
28. H. Piri-Moghadam, M.N. Alam, J. Pawliszyn, *Review of geometries and coating materials in solid phase microextraction: Opportunities, limitations, and future perspectives*, *Anal. Chim. Acta* 984 (2017) 42-65.
29. I. Bruheim, X. Liu, J. Pawliszyn, *Thin-film microextraction*, *Anal. Chem.* 75 (2003) 1002-1010.
30. Y.A. Olcer, M. Tascon, A.E. Eroglu, E. Boyaci, *Thin film microextraction: Towards faster and more sensitive microextraction*, *Trends Anal. Chem.* 113 (2019) 93-101.
31. Emmons, R.V.; Tajali, R.; Gionfriddo, E. *Development, optimization and applications of thin film solid phase microextraction (TF-SPME) Devices for Thermal Desorption: A Comprehensive Review*, *Separations* 6 (2019) 39.
32. E.V.S. Maciel, A.L. Toffoli, E.S. Neto, C.E.D. Nazario, F.M. Lanças, *New materials in sample preparation: Recent advances and future trends*, *Trends Anal. Chem.* 119 (2019) 115633.
33. M. Lashgaria, Y. Yaminia, *An overview of the most common lab-made coating materials in solid phase microextraction*, *Talanta* 191 (2019) 283-306.
34. S. Peng, X. Huang, Y. Huang, Y. Huang, J. Zheng, F. Zhu, J. Xu, G. Ouyang, *Novel solid-phase microextraction fiber coatings: A review*, *J. Sep. Sci.* 45 (2022) 282-304.
35. R. Wang, W. Li, Z. Chen, *Solid phase microextraction with poly(deep eutectic solvent) monolithic column online coupled to HPLC for determination of nonsteroidal anti-inflammatory drugs*, *Anal. Chim. Acta* 1018 (2018) 111-118.
36. G. Li, K.H. Row, *Ternary deep eutectic solvent magnetic molecularly imprinted polymers for the dispersive magnetic solid-phase microextraction of green tea*, *J. Sep. Sci.* 41 (2018) 3424-3431.
37. G. Li, K.H. Row, *Selective extraction of 3,4-dihydroxybenzoic acid in Ilex chinensis Sims by meticulous mini-solid-phase microextraction using ternary deep eutectic solvent-based molecularly imprinted polymers*, *Anal. Bioanal. Chem.* 410 (2018) 7849-7858.
38. T. Li, Y. Song, J. Xu, J. Fan, *A hydrophobic deep eutectic solvent mediated sol-gel coating of solid phase microextraction fiber for determination of toluene, ethylbenzene and o-xylene in water coupled with GC-FID*, *Talanta* 195 (2019) 298-305.
39. R. Mirzajani, F. Kardani, Z. Ramezani, *Fabrication of UMCM-1 based monolithic and hollow fiber – Metal-organic framework deep eutectic solvents/molecularly imprinted polymers and their use in solid phase microextraction of phthalate esters in yogurt, water and edible oil by GC-FID*, *Food Chem.* 314 (2020) 126179.

40. Z. Asghari, H. Sereshti, S. Soltani, H. Rashidi Nodeh, M. Hossein Shojaee AliAbadi, *Alginate aerogel beads doped with a polymeric deep eutectic solvent for green solid-phase microextraction of 5-hydroxymethylfurfural in coffee samples*, *Microchem. J.* 181 (2022) 107729.
41. H. Asiabi, Y. Yamini, M. Shamsayei, J.A. Mehraban, *A nanocomposite prepared from a polypyrrole deep eutectic solvent and coated onto the inner surface of a steel capillary for electrochemically controlled microextraction of acidic drugs such as losartan*, *Mikrochim. Acta* 185 (2018) 169-178.
42. X. Wang, Y. Han, J. Cao, H. Yan, *Headspace solid-phase-microextraction using a graphene aerogel for gas chromatography–tandem mass spectrometry quantification of polychlorinated naphthalenes in shrimp*, *J. Chromatogr. A*, 1672 (2022) 463012.
43. M. Karimi, S. Dadfarnia, A.M. Haji Shabani, *Hollow fibre-supported graphene oxide nanosheets modified with a deep eutectic solvent to be used for the solid-phase microextraction of silver ions*, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 98 (2018) 124-137.
44. L. Mousavi, Z. Tamiji, M.R. Khoshayand, *Applications and opportunities of experimental design for the dispersive liquid–liquid microextraction method – A review*, *Talanta* 190 (2018) 335-356.

5. Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej w szczególności zagranicznej

5.1. Istotna aktywność naukowa realizowana w więcej niż jednej instytucji naukowej

- **25-27.09.2019: Course Sample Preparation, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu Wydział Farmaceutyczny, Collegium Medicum w Bydgoszczy**

Szkolenie organizowane przez międzynarodową grupę ekspertów w dziedzinie przygotowania próbek:

- prof. Janusz Pawliszyn (University of Waterloo, Canada),
- prof. Stig Pedersen-Bjergaard (University of Oslo, Norway),
- prof. Elia Psillakis (Technical University of Crete, Greece),
- dr. Ezel Boyaci (Middle East Technical University, Turkey),
- prof. Barbara Bojko (Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu).

Szkolenie obejmowało wykłady oraz zajęcia w laboratorium w zakresie:

WYKŁADY: Podstawy przygotowania próbek; Wyzwania z matrycami biologicznymi: pobieranie próbek, przechowywanie, transport, analiza; Przegląd metod przygotowania próbek do bioanalizy; Metody ekstrakcji oparte na fazie ciekłej; Metody ekstrakcji oparte na fazie stałej; in vivo (MD vs. SPME); Analiza leków – strategie opracowywania metod i kalibracji; SPE, PPT i inne rutynowo stosowane metody; Metabolomika: uwagi ogólne i przygotowanie próbek z różnych matryc, wprowadzenie do analizy statystycznej; Bezpośrednie sprzężenia z MS;

ZAJĘCIA w LABORATORIUM: Spray do powlekaných ostrzy (CBS); Zapoznanie się z technikami SDME, HF-LPME, LLME, DLLME, PALME EME w zastosowaniach farmaceutycznych i kosmetycznych; Analiza wybranych leków w osoczu metodą SPE, SPME i TFME; Przestrzenna i czasowa analiza nerki przez SLE i SPME;

- **Publikacje z afiliacją Politechniki Poznańskiej (obecne miejsce zatrudnienia) oraz Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza (doktorat).**

- **10.2022 – teraz: wykonawca w grantie NCN OPUS realizowanym w Katedrze Chemii Analitycznej, Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej**

kierownik grantu dr hab. inż. Justyna Płotka-Wasyłka, prof. Politechniki Gdańskiej
tytuł projektu: „*Jednorazowe pieluchy dziecięce: monitorowanie wybranych związków toksycznych poprzez zastosowanie nowych metod analitycznych*”
czas trwania grantu: 2021-2025 (2020/37/B/ST4/02886)

ZADANIA WYKONAWCY:

- Synteza nowych rozpuszczalników głęboko eutektycznych (DES).
 - Przygotowanie materiałów hybrydowych na bazie DESów.
 - Przygotowanie torebek ekstrakcyjnych z siatki z włókna szklanego i odpowiedni naniesienie materiałów hybrydowych na torebki.
 - Zastosowanie torebek do izolacji i wzbogacania wybranych analitów.
 - Zastosowanie techniki HPLC do oznaczeń końcowych analitów w próbkach rzeczywistych.
 - 01.10.2022-31.03.2023 opieka naukowa nad stażystką projektu (doktorantką Szkoły Doktorskiej przy Wydziale Technologii Chemicznej, Politechniki Poznańskiej)
 - 27.02.2023 - 31.03.2023 opieka naukowa nad stażystką projektu (doktorantką Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej)
- **Współpraca z naukowcami zajmującymi się zastosowaniem DESów w technikach przygotowania próbek:**
 - prof. Vasil Andruch (P. J. Šafárik University, Košice, Slovakia)
 - dr Alina Kalyniukova (Czech University of Life Sciences Prague, Czech Republic)
 - prof. Justyna Płotka-Wasyłka (Politechnika Gdańska)
 - prof. Denys Snigur (Odessa I. I. Mechnikov National University, Ukraine)

W ramach współpracy powstała publikacja przeglądowa:

V. Andruch; A. Kalyniukova; J. Płotka-Wasyłka, N. Jatkowska; D. Snigur; S. Zaruba; J. Płatkiewicz; A. Zgoła-Grześkowiak; J. Werner, *Application of deep eutectic solvents in sample preparation for analysis (update 2017–2022). Part A: Liquid phase microextraction*, *Microchemical Journal* 189 (2023) 108509.

5.2. Pozostałe publikacje poza tematyką osiągnięcia naukowego

Przed uzyskaniem stopnia doktora

- [1] B. Brycki, J. Werner, „*Synthesis of novel alkylpolyamines with potential antimicrobial activity*”, *Ann. Pol. Chem. Soc.*, 3 (2004) 148-151.
- [2] B. Brycki, J. Werner, I. Kowalczyk, „*Synthesis and spectroscopic properties of N,N-bis-(3-aminopropyl)-N,N-dialkylammonium salts*”, *Ann. Pol. Chem. Soc.*, 1 (2005) 192-195.
- [3] B. Brycki, I. Kowalczyk, J. Werner, T. Borowiak, I. Wolska, *Polyamines. I. Spectroscopic properties of N,N-bis-(phthalimidopropyl)-N-propylamine and supramolecular interactions in its crystals*, *Journal of Molecular Structure* 791 (2006) 137–143.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2006.01.023> IF₂₀₀₆: 1,495; punkty MEiN: 15;

Po uzyskaniu stopnia doktora

- [4] B. Brycki, **J. Werner**, I. Kowalczyk, T. Borowiak, I. Wolska, *Polyamines. III. Spectroscopic properties of N,N-bis-(phthalimidopropyl)-N-octylamine and supramolecular interactions in its crystals*, Journal of Molecular Structure 967 (2010) 34–41. **IF₂₀₁₀: 1,599; punkty MEiN: 20;**
- [5] Zgoła-Grześkowiak, **J. Werner**, M. Jeszka-Skowron, B. Czarczyńska-Goślińska, *Determination of parabens in cosmetic products using high performance liquid chromatography with fluorescence detection*, Analytical Methods 8 (2016) 3903-3909. **IF₂₀₁₆ 1,900; punkty MEiN: 25;**
- [6] B. Brycki, **J. Werner**, I. Kowalczyk, T. Pospieszny, A. Koziróg, *Synthesis and structural analysis of novel norspermidine derivatives*, International Journal of Organic Chemistry 7 (2017) 106-139. **punkty MEiN: 1;**
- [7] E. Stanis, **J. Werner**, *Ligandless, task specific ionic liquid-based ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction for determination of cobalt ions by electrothermal atomic absorption spectrometry*, Analytical Letters 50(18) (2017) 2884-2899. **IF₂₀₁₇ 1,206; punkty MEiN: 20;**
- [8] **J. Werner**, T. Grześkowiak, A. Zgoła-Grześkowiak, E. Stanis, *Recent trends in microextraction techniques used in determination of arsenic species*, Trends in Analytical Chemistry 105 (2018) 121-136. **IF₂₀₁₈ 8,428; punkty MEiN: 50;**
- [9] R. Frankowski, T. Rębiś, **J. Werner**, T. Grześkowiak, A. Zgoła-Grześkowiak, *Application of the electropolymerized poly(3,4-ethylenedioxythiophene) sorbent for solid-phase microextraction of bisphenols*, Analytical Methods 12 (2020) 5068-5080. **IF₂₀₂₀ 2,896; punkty MEiN: 70;**
- [10] **J. Werner**, R. Frankowski, T. Grześkowiak, A. Zgoła-Grześkowiak, *High-performance liquid chromatography with fluorescence detection for the determination of capsaicin and dihydrocapsaicin in fat-burning dietary supplements*, Analytical Letters, 54(13) (2021) 2097-2112. **IF₂₀₂₀ 2,329; punkty MEiN: 40;**
- [11] **J. Werner**, T. Rębiś, R. Frankowski, T. Grześkowiak, A. Zgoła-Grześkowiak *Development of Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) (PEDOT) Electropolymerized Sorbent-Based Solid-Phase Microextraction (SPME) for the Determination of Parabens in Lake Waters by High-Performance Liquid Chromatography – Tandem Mass Spectrometry (HPLC-MS/MS)*, Analytical Letters, 54(15) (2021) 2452-2472. **IF₂₀₂₀ 2,329; punkty MEiN: 40;**
- [12] **J. Werner**, *Low density ionic liquid-based ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction for the preconcentration of trace aromatic amines in waters*, Journal of Analytical Chemistry, 76(10) (2021) 1182-1188. **IF₂₀₂₀ 1,237; punkty MEiN: 40;**
- [13] R. Frankowski, A. Zgoła-Grześkowiak, T. Grześkowiak, E. Stanis, **J. Werner**, J. Płatkiewicz, *Photocatalytic treatment of emerging contaminants with Ag-modified titania – is there a risk arising from the degradation products?* Processes 10 (2022) 2523. **IF₂₀₂₂ 3,352; punkty MEiN: 70;**
- [14] V. Andruch; A. Kalyniukova; J. Płotka-Wasyłka, N. Jatkowska; D. Snigur; S. Zaruba; J. Płatkiewicz; A. Zgoła-Grześkowiak; **J. Werner**, *Application of deep eutectic solvents in sample preparation for analysis (update 2017–2022). Part A: Liquid phase microextraction*, Microchemical Journal 189 (2023) 108509. **IF₂₀₂₂ 5,304; punkty MEiN: 70;**

5.3. Rozdział w monografii naukowej lub książce

- **J. Werner**, E. Kadziszewska, *Oznaczanie zawartości formaldehydu uwalnianego z imidazolidynylomocznika i diazolidynylomocznika - konserwantów stosowanych w przemyśle kosmetycznym*, w: BioOrg 2017 - II Ogólnopolskie Seminarium Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów, Poznań, Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, **2017** - s. 330-332, rozdział w monografii naukowej. **punkty MEiN: 20;**
- **J. Werner**, *Zastosowanie techniki IL-USA-DLLME do wzbogacania amin aromatycznych w próbkach środowiskowych*, w: BioOrg 2017 - II Ogólnopolskie Seminarium Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów, Poznań, Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, **2017** - s. 405-407, rozdział w monografii naukowej. **punkty MEiN: 20;**
- **J. Werner**, A. Zgoła-Grześkowiak, R. Frankowski, D. Tubacka, *Oznaczanie zawartości kapsaicyny i dihydrokapsaicyny w suplementach diety*, w: BioOrg 2019 - III Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów, Poznań, Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, **2019** - s. 96-98. rozdział w monografii naukowej. **punkty MEiN: 20;**
- **J. Werner (2021)** Capsaicinoids – *Properties and Mechanisms of Pro-health Action*. In: Jeszka-Skowron M., Zgoła-Grześkowiak A., Grześkowiak T., Ramakrishna A. (eds) *Analytical Methods in the Determination of Bioactive Compounds and Elements in Food*. Food Bioactive Ingredients. Springer, Cham. **punkty MEiN: 20;**
https://doi.org/10.1007/978-3-030-61879-7_8
- A. Ceglińska, **J. Werner**, *Analiza uwalniania formaldehydu z konserwantów stosowanych w produktach kosmetycznych*, w: BioOrg 2022 - IV Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów, Poznań, Politechnika Poznańska. Wydział Technologii Chemicznej, **2022** - s. 70-73, rozdział w monografii naukowej. **punkty MEiN: 20;**
- **J. Werner**, A. Zgoła-Grześkowiak, J. Świtek, R. Frankowski, T. Grześkowiak, *Nowe materiały sorpcyjne na bazie rozpuszczalników głęboko eutektycznych i ich zastosowanie w technice mikroekstrakcji do cienkiego filmu*, w: BioOrg 2022 - IV Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów, Poznań, Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, **2022** - s. 360-363, rozdział w monografii naukowej. **punkty MEiN: 20;**

5.4. Granty

- **Kierownik w grantie NCN MINIATURA (2020/04/X/ST4/00204)**
tytuł projektu: „Projektowanie i synteza nowych cieczy głęboko eutektycznych oraz analiza możliwości ich zastosowania w technikach ekstrakcyjnych”
czas trwania grantu: 2020-2021
- **Wykonawca w grantie NCN OPUS (2020/37/B/ST4/02886)**
kierownik grantu dr hab. inż. Justyna Płotka-Wasyłka, prof. Politechniki Gdańskiej
tytuł projektu: „Jednorazowe pieluchy dziecięce: monitorowanie wybranych związków toksycznych poprzez zastosowanie nowych metod analitycznych”
czas trwania grantu: 2021-2025

- **Wykonawca w grantie NCN MAESTRO (2012/06/A/ST4/00382)**
kierownik grantu prof. dr hab. Henryk Matusiewicz
tytuł projektu: „*Kierunki postępu analizy spektrochemicznej próbek stałych i ciekłych w analizie śladów bionieorganicznych i specjacji: od makro do mikroanalitik*”
czas trwania grantu: 2013-2017
- **Wniosek o grant NCN OPUS złożony w grudniu 2022 roku (w trakcie oceny merytorycznej) jako planowana kontynuacja badań wykonanych w projekcie MINIATURA**
NCN OPUS 2022/47/B/ST4/01480
tytuł projektu: „*Ocena właściwości sorpcyjnych nowych materiałów opartych na naturalnych rozpuszczalnikach głęboko eutektycznych wobec grup zanieczyszczeń o różnej polarności i lotności*”

5.5. Nagrody

- **Nagroda JM Rektora Politechniki Poznańskiej za osiągnięcia naukowe uzyskane w roku akademickim 2016/2017 – zespołowa II stopnia:** „*Oznaczanie wybranych związków organicznych i metali wpływających pozytywnie lub negatywnie na funkcjonowanie organizmów żywych*”
- **Nagroda JM Rektora Politechniki Poznańskiej za osiągnięcia naukowe uzyskane w roku akademickim 2017/2018 – zespołowa II stopnia:** „*Analityka w służbie człowieka – oznaczanie związków organicznych i metali zagrażających człowiekowi, redukcja zagrożeń oraz wspieranie działań prozdrowotnych*”
- **Nagroda JM Rektora Politechniki Poznańskiej za osiągnięcia naukowe uzyskane w roku akademickim 2018/2019 – zespołowa II stopnia:** „*Nowe rozwiązania analityczne jako skuteczne narzędzia stosowane w oznaczaniu leków, wybranych zanieczyszczeń żywności i środowiska, badaniach degradacji i analizie żywności funkcjonalnej*”
- **Nagroda JM Rektora Politechniki Poznańskiej za osiągnięcia naukowe uzyskane w roku akademickim 2020/2021 – zespołowa II stopnia:** „*Analityka, biodegradacja i degradacja wybranych związków oddziałujących na człowieka i środowisko*”

5.6. Edytor /recenzent

- edytor gościnny wydania specjalnego „**Various Materials and Technologies for Hazardous Substances Determination**” w czasopiśmie Processes (MDPI, IF = 3,352)
- recenzje publikacji w międzynarodowych czasopismach: Analyst (2 recenzje), Journal of Separation Science (5 recenzji), Journal of Hazardous Materials (2 recenzje), Journal of Chromatography A (2 recenzje), Talanta (3 recenzje), Analytical Methods (2 recenzje), Food Analytical Methods (1 recenzja), Food Additives & Contaminants (1 recenzja), Scientific Reports (1 recenzja), Journal of Food Composition and Analysis (2 recenzje), Microchemical Journal (3 recenzje).

5.7. Szkolenia

- **12-13.09.2016** Spektrometria mass z jonizacją w plazmie wzbudzonej indukcyjnie w teorii i praktyce, PERLAN Technologies,

- **06.10.2016** Analiza ilościowa techniką LC-MS/MS, MERCK,
- **03.10.2018** Technologiczne rozwiązania dla chemii analitycznej, SHIM-POL
- **29.05.2019** Spektrometria masowa wysokiej rozdzielczości, Bioanalytic and SCIEX,
- **12.09.2019** Kurs STATISTICA - Projektowanie eksperymentu i analiza danych (StatSoft Polska)
- **25-27.09.2019** *Course Sample Preparation*, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Wydział Farmaceutyczny, Collegium Medicum w Bydgoszczy – szkolenie organizowane przez międzynarodową grupę ekspertów w dziedzinie przygotowania próbek.

5.8. Konferencje krajowe i międzynarodowe

➤ postery na konferencjach krajowych:

Przed uzyskaniem stopnia doktora

- B. Brycki, **J. Werner**, „*Synteza nowych pochodnych poliamin o potencjalnej aktywności przeciwdrobnoustrojowej*”, PTChem Wrocław **2004**, poster.
- B. Brycki, I. Kowalczyk, **J. Werner**, „*Synteza i właściwości spektroskopowe chlorowodorków alkilodiftalimidopropylobetain o potencjalnych właściwościach przeciwdrobnoustrojowych*”, Konferencja „Czwartorzędowe sole amoniowe i obszary ich zastosowania i gospodarce”, Poznań **2005**, poster.
- B. Brycki, **J. Werner**, I. Kowalczyk, „*Synteza i właściwości spektroskopowe jodków dialkilodiftalimidopropyloamoniowych o potencjalnych właściwościach przeciwdrobnoustrojowych*”, Konferencja „Czwartorzędowe sole amoniowe i obszary ich zastosowania i gospodarce”, Poznań **2005**, poster.
- B. Brycki, **J. Werner**, „*Synteza i właściwości spektroskopowe soli N,N-bis-(3-aminopropyl)-N,N-dialkiloamoniowych*”, PTChem Poznań **2005**, poster.
- B. Brycki, I. Kowalczyk, **J. Werner**, T. Borowiak, I. Wolska, „*Struktura i właściwości spektroskopowe N,N-bis-(ftalimidopropyl)-N-propylaminy*”, PTChem Poznań **2005**, poster.
- B. Brycki, **J. Werner**, I. Kowalczyk, „*Synteza i właściwości fizykochemiczne czwartorzędowych soli alkiloaminoamoniowych*”, Materiały Konferencyjne, VIII Środowiskowa Konferencja Naukowa Chemików, Poznań **2006**, poster.

Po uzyskaniu stopnia doktora

- **J. Werner**, E. Stanisł, H. Matusiewicz, *Zastosowanie cieczy jonowych w mikroekstrakcji podczas oznaczania rtęci techniką generowania par*, XXI Poznańskie Konwersatorium Analityczne, **2012**, poster.
- **J. Werner**, E. Stanisł, H. Matusiewicz, *Oznaczanie wybranych form rtęci metodą TSIL USA DLLME w połączeniu z CV AAS*, XXII Poznańskie Konwersatorium Analityczne, **2013**, poster.
- **J. Werner**, E. Stanisł, H. Matusiewicz, *Zastosowanie cieczy jonowych w technikach mikroekstrakcyjnych podczas oznaczania rtęci metodą CV AAS*, VIII Sympozjum Czwartorzędowe sole amoniowe i obszary ich zastosowania, Poznań, **2013**, poster.
- **J. Werner**, E. Stanisł, H. Matusiewicz, *Zastosowanie techniki TSIL USA DLLME w połączeniu z CV AAS do oznaczania Hg^{2+} i CH_3Hg^+* , Konferencja Analiza specjacyjna, Poznań, **2014**, poster.

- E. Stanisław, A. Zgoła-Grześkowiak, **J. Werner**, H. Matusiewicz, *Zastosowanie cieczy jonowych w mikroekstrakcji przed analizą śladową i specyficzną*, Konferencja Analiza specyficjna, Poznań, **2014**, komunikat.
- **J. Werner**, E. Stanisław, H. Matusiewicz, *Zastosowanie techniki TSIL PTFE SPME w połączeniu z generowaniem chemicznym oraz foto-generowaniem zimnych par do oznaczania śladowych ilości rtęci*, XXIII Poznańskie Konwersatorium Analityczne, **2014**, poster.
- **J. Werner**, A. Sarbinowska, D. Sołtanowicz, *Zastosowanie techniki IL-USA-DLLME w połączeniu z LC-ESI-MS do oznaczania kadmu i ołowiu w próbkach środowiskowych*, XXIII Poznańskie Konwersatorium Analityczne, **2014**, poster.
- **J. Werner**, *Oznaczanie zawartości kadmu, ołowiu i niklu w herbatkach techniką chromatografii cieczowej sprzężonej ze spektrometrią mas*, VIII Konferencja Analityczne Zastosowania Chromatografii Cieczowej, Warszawa, **2014**, poster.
- **J. Werner**, *Zastosowanie technik mikroekstrakcyjnych w połączeniu z chromatografią cieczową do wzbogacania i oznaczania związków metaloorganicznych*, VIII Konferencja Analityczne Zastosowania Chromatografii Cieczowej, Warszawa, **2014**, poster.
- **J. Werner**, E. Stanisław, H. Matusiewicz, *Sorbenty stosowane w mikroekstrakcji do fazy stałej do wzbogacania jonów metali i związków metaloorganicznych*, IX Poznańska Konferencja Naukowa: Chemia - nowe wyzwania dla nauki i przemysłu, Poznań, **2014**, poster.
- **J. Werner**, E. Stanisław, H. Matusiewicz, *Zastosowanie technik mikroekstrakcji opartych na cieczach jonowych do wzbogacania wybranych form rtęci*, IX Poznańska Konferencja Naukowa: Chemia - nowe wyzwania dla nauki i przemysłu, Poznań, **2014**, poster.
- Zgoła-Grześkowiak, M. Jeszka-Skowron, **J. Werner**, B. Czarczyńska-Goślińska, M. Kwilińska, *Oznaczanie zawartości parabenów w kosmetykach metodą chromatografii cieczowej z detekcją fluorescencyjną*, XXIV Poznańskie Konwersatorium Analityczne, **2015**, poster.
- **J. Werner**, W. Juszkowiak, J. Kałużna, *Zastosowanie cieczy jonowych jako sorbentów w technice mikroekstrakcji do fazy stałej do wzbogacania śladowych ilości jonów metali*, XXIV Poznańskie Konwersatorium Analityczne, **2015**, poster.
- E. Stanisław, **J. Werner**, A. Zgoła-Grześkowiak, H. Matusiewicz, *Mikroekstrakcja w analizie śladowej i specyficznej*, IX Polska Konferencja Chemii Analitycznej, Poznań, **2015**, poster.
- **J. Werner**, M. Owczarż, *Oznaczanie zawartości związków fenolowych o właściwościach przeciwutleniających i konserwujących techniką LC-UV* XXV Poznańskie Konwersatorium Analityczne, **2016**, poster.
- **J. Werner**, H. Matuszczak, M. Grońska, *Oznaczanie zawartości formaldehydu uwalnianego z DMDM hydantoiny, imidazolidynylomocznika oraz diazolidynylomocznika obecnych w kosmetykach*, XXV Poznańskie Konwersatorium Analityczne, **2016**, poster.
- **J. Werner**, A. Zgoła-Grześkowiak, M. Jeszka-Skowron, *Oznaczanie zawartości substancji promieniochronnych w próbkach kosmetyków techniką LC-MS/MS*, XXV Poznańskie Konwersatorium Analityczne, **2016**, poster.
- Zgoła-Grześkowiak, M. Jeszka-Skowron, **J. Werner**, B. Czarczyńska-Goślińska *Oznaczanie parabenów w wybranych kosmetykach z zastosowaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detektorem fluorescencyjnym oraz spektrometrem mas*, XXV Poznańskie Konwersatorium Analityczne, **2016**, poster.

- **J. Werner**, *Zastosowanie techniki IL-USA-DLLME do wzbogacania amin aromatycznych w próbkach środowiskowych*, II Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów, BioOrg **2017**, poster.
- **J. Werner**, E. Kadziszewska, *Oznaczanie zawartości formaldehydu uwalnianego z imidazolidynylomocznika i diazolidynylomocznika – konserwantów stosowanych w przemyśle kosmetycznym*, II Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów, BioOrg **2017**, poster.
- R. Frankowski, T. Rębiś, A. Zgoła-Grzeskowiak, **J. Werner**, *Synthesis of PEDOT/lignin composite used for the determination of environmental pollutants*, Polish Scientific Networks, **2019**, poster.
- **J. Werner**, A. Zgoła-Grzeskowiak, R. Frankowski, D. Tubacka, *Oznaczanie zawartości kapsaicyny i dihydrokapsaicyny w suplementach diety*, III Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów, BioOrg **2019**, poster.
- W. Badzińska, **J. Werner**, *Oznaczanie zawartości BHA i BHT w produktach farmaceutycznych techniką HPLC-UV*, 63 Zjazd Naukowy PTChem, 13-16.09.2021 Łódź, komunikat.
- **J. Werner**, A. Zgoła-Grzeskowiak, R. Frankowski, W. Badzińska, *Oznaczanie zawartości substancji słodzących w farmaceutykach i suplementach diety metodą LC-MS/MS z zastosowaniem centralnego planu złożonego*, XI Polska Konferencja Chemii Analitycznej, 19-23.06.2022 Łódź, poster.
- Zgoła-Grzeskowiak, R. Frankowski, T. Grzeskowiak, E. Stanisław, **J. Werner**, J. Płatkiewicz, *Fotokatalityczne usuwanie bisfenolu A, bisfenolu S i flukonazolu z zastosowaniem TiO_2 modyfikowanego srebrem*, XI Polska Konferencja Chemii Analitycznej, 19-23.06.2022 Łódź, poster.
- **J. Werner**, A. Zgoła-Grzeskowiak, J. Świtek, R. Frankowski, T. Grzeskowiak, *Nowe materiały sorpcyjne na bazie rozpuszczalników głęboko eutektycznych i ich zastosowanie w technikach mikroekstrakcji*, IV Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów BioOrg, 3.12.2022 Poznań, poster.
- Ceglińska, **J. Werner**, *Analiza uwalniania formaldehydu z konserwantów stosowanych w produktach kosmetycznych*, IV Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów BioOrg, 3.12.2022 Poznań, poster.

➤ **postery na konferencjach międzynarodowych:**

Przed uzyskaniem stopnia doktora

- B. Brycki, **J. Werner**, I. Kowalczyk, *"Two-dimensional NMR studies of new quaternary alkylammonium salts"*, XXVII European Congress on Molecular Spectroscopy, Kraków **2004**, poster.

Po uzyskaniu stopnia doktora

- **J. Werner**, *Nowe możliwości wzbogacania metali ciężkich w próbkach środowiskowych*, XI Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna, Warszawa, **2015**, poster.
- **J. Werner**, B. Karbowska, *Mikroorganizmy stosowane do usuwania metali ciężkich ze środowiska*, XI Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna, Warszawa, **2015**, poster.

- **J. Werner**, *Wzbogacanie i oznaczanie zawartości jonów metali ciężkich w próbkach środowiskowych metodą IL-UA-DLLME-SAP/HPLC-UV*, XII Międzynarodowa Konferencja Naukowa „Chromatografia jonowa i techniki pokrewne”, Zabrze **2018**, poster.
- **J. Werner**, R. Frankowski, A. Zgoła-Grześkowiak, *Oznaczanie zawartości parabenów w wodach naturalnych metodą IL-UA-DLLME-SAP/HPLC-FD*, XII Międzynarodowa Konferencja Naukowa „Chromatografia jonowa i techniki pokrewne”, Zabrze **2018**, poster.
- R. Frankowski, T. Rębiś, **J. Werner**, T. Grześkowiak, A. Zgoła-Grześkowiak, *Determination of bisphenols in aqueous solutions using galvanostatic-polymerized sorbent*, VI Konferencja Międzynarodowa - Innowacyjne pomysły młodych naukowców, Nauka-Start up -Przemysł, **2020**, poster.
- **J. Werner**, R. Frankowski, T. Rębiś, T. Grześkowiak, A. Zgoła-Grześkowiak, *Electropolymerized sorbents for determination of potential endocrine disruptors in environmental samples*, 3rd International Conference AAFFM-UCLA Functional Composite Materials, Los Angeles USA, 18-20.08.**2021**, poster.

➤ **wystąpienia na konferencjach krajowych:**

- **J. Werner**, A. Zgoła-Grześkowiak, T. Grześkowiak, *Wzbogacanie śladowych ilości zanieczyszczeń środowiskowych techniką TF-SPME opartą na nowych materiałach sorpcyjnych*, XI Polska Konferencja Chemii Analitycznej, 19-23.06.**2022** Łódź.

➤ **wystąpienia na konferencjach międzynarodowych:**

- **J. Werner**, A. Zgoła-Grześkowiak, *Application of new TF-SPME coating materials based on deep eutectic solvents for preconcentration of trace amounts of organic contaminants in environmental sample analysis*, 3rd International Conference AAFFM-UCLA Functional Composite Materials, 18-20.08.**2021** Los Angeles USA
- **J. Werner**, A. Zgoła-Grześkowiak, T. Grześkowiak, *Development of TF-SPME sorbent materials based on deep eutectic solvents for preconcentration of trace amounts of formaldehyde in coffee infusions*, Conference Challenges in food flavour and volatile compounds analysis, 22-23.09.**2022** Poznań.

6. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę

6.1. Osiągnięcia dydaktyczne

➤ **Wykłady prowadzone na Wydziale Technologii Chemicznej PP:**

- „General and inorganic chemistry” (Chemical Technology, wykład w języku angielskim)
- „Zafałszowania żywności i sposoby jej wykrywania” (dla kierunku Inżynieria Chemiczna i Procesowa)
- „Analiza zanieczyszczeń kosmetyków i leków” (dla kierunku Technologie Ochrony Środowiska)
- „Prawne aspekty ochrony środowiska” (dla kierunku Technologie Ochrony Środowiska)

- „Ochrona środowiska w procesie inwestycyjnym” (dla kierunku Technologie Ochrony Środowiska)
- BHP (dla kierunków: Technologie Ochrony Środowiska, Inżynieria Chemiczna i Procesowa, Technologia Chemiczna)

➤ **Zajęcia laboratoryjne prowadzone na Wydziale Technologii Chemicznej PP:**

- Zajęcia laboratoryjne z chemii analitycznej (dla kierunków: Technologia Chemiczna, Technologie Ochrony Środowiska, Technologie Obiegu Zamkniętego, Inżynieria Farmaceutyczna)
- Zajęcia laboratoryjne z analizy instrumentalnej (dla kierunków: Technologia Chemiczna, Technologie Ochrony Środowiska, Inżynieria Farmaceutyczna)
- Zajęcia laboratoryjne z chemii analitycznej i analizy instrumentalnej (dla kierunku Inżynieria Chemiczna i Procesowa)
- Zajęcia laboratoryjne: Chemia analityczna i analizy instrumentalnej w analizie żywności (dla kierunku Inżynieria Chemiczna i Procesowa)
- Zajęcia laboratoryjne: Chemia analityczna i analizy instrumentalnej w analizie środowiskowej (dla kierunku Inżynieria Chemiczna i Procesowa)

➤ **Promotorstwo (2011-2022):**

- 35 prac inżynierskich
- 19 prac magisterskich

6.2. Osiągnięcia organizacyjne

- **2020-2024** koordynator praktyk studenckich dla wszystkich kierunków studiów Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej

6.3. Osiągnięcia popularyzujące naukę

- **2010-2016** członek komitetu organizacyjnego konferencji naukowej - Poznańskie Konwersatorium Analityczne
- **od 2014** udział w organizacji Dni Otwarte na Politechnice Poznańskiej
- **od 2014** udział w organizacji Nocy Naukowców - Politechnika Poznańska
- **od 2015** udział w organizacji warsztatów dla licealistów na Wydziale Technologii Chemicznej
- **styczeń 2021** wykład otwarty dla licealistów „Żywność autentycznie zafałszowana”

7. Sumaryczne zestawienie dorobku naukowego

Podsumowanie wszystkich opublikowanych prac:

- liczba wszystkich publikacji : **32**
- liczba publikacji po uzyskaniu stopnia doktora: **29**
- liczba publikacji naukowych w czasopismach z bazy JCR: **23**
- sumaryczny wskaźnik Impact Factor: **83,610**
- liczba punktów MEiN: **1291**
- sumaryczna liczba cytowań: **459** (Scopus)/ **432** (Web of Science)
- sumaryczna liczba cytowań (bez autocytowań): **426** (Scopus)/ **403** (Web of Science)
- indeks Hirscha: **11**

Podsumowanie cyklu publikacji stanowiącego podstawę wniosku habilitacyjnego:

- liczba publikacji : **12**
- liczba publikacji naukowych w czasopismach z bazy JCR: **12**
- sumaryczny wskaźnik Impact Factor: **51,535**
- liczba punktów MEiN: **710**
- sumaryczna liczba cytowań: **342** (Scopus)/ **328** (Web of Science)
- sumaryczna liczba cytowań (bez autocytowań): **320** (Scopus)/ **306** (Web of Science)

Bibliometryczna analiza dorobku naukowego sporządzona przez pracownika Biblioteki Politechniki Poznańskiej stanowi załącznik nr 7.