



POLITECHNIKA POZNAŃSKA

AUTOREFERAT

Załącznik nr 3
do wniosku o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego

dr inż. Ewa Stanisz

Wydział Technologii Chemicznej
Instytut Chemii i Elektrochemii Technicznej
Zakład Chemii Ogólnej i Analitycznej

Poznań, 2018

SPIS TREŚCI

1. Podstawowe informacje o kandydatce.
 - 1.1. Imię i nazwisko.
 - 1.2. Dyplomy i stopnie naukowe.
 - 1.3. Dotychczasowe zatrudnienie w jednostkach naukowych.
2. Wskazanie osiągnięcia naukowego wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2016 r. poz. 882 ze zm. w Dz. U. z 2016 r. poz. 1311.).
 - 2.1. Tytuł osiągnięcia naukowego.
 - 2.2. Wykaz publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe, o którym mowa w art.16 ust. 2 ustawy.
 - 2.3. Omówienie celu naukowego i najważniejszych osiągnięć zawartych w pracach stanowiących podstawę do ubiegania się o stopień doktora habilitowanego.
3. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych.

1. Podstawowe informacje o kandydatce

1.1. Imię i nazwisko

Ewa Stanisł

1.2. Dyplomy i stopnie naukowe

- Doktor nauk chemicznych

Praca doktorska pt.: „Optymalizacja metod rozkładu próbek analitycznych na mokro w analityce śladów”.

Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej,
Instytut Chemii i Elektrochemii Technicznej,
Zakład Chemii Analitycznej, 2006 r.

Promotor: prof. dr hab. Henryk Matusiewicz

- Magister, inżynier

Praca magisterska pt.: „Monitoring zapylenia w Zakładach Chemicznych Luboń S.A.”

Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej,
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej,
Zakład Inżynierii i Aparatury Chemicznej, 2001 r.

Promotor: prof. dr hab. inż. Lubomira Broniarz-Press

1.3. Dotychczasowe zatrudnienie w jednostkach naukowych

- 10.2008 - obecnie

Politechnika Poznańska, Poznań

Adiunkt w Instytucie Chemii i Elektrochemii Technicznej.

- 10.2005 - 09.2008

Politechnika Poznańska, Poznań

Asystent w Instytucie Chemii i Elektrochemii Technicznej.

- 03.2003 - 09.2003

Politechnika Poznańska, Poznań

Asystent w wymiarze ¼ etatu w Instytucie Chemii i Elektrochemii Technicznej.

2. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2016 r. poz. 882 ze zm. w Dz. U. z 2016 r. poz. 1311.)

2.1. Tytuł osiągnięcia naukowego

NOWOCZESNE TECHNIKI WZBOGACANIA PIERWIASTKÓW I GENEROWANIA ICH LOTNYCH FORM W ABSORPCYJNEJ SPEKTROMETRII ATOMOWEJ

2.2. Wykaz publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe, o którym mowa w art. 16 ust. 2 ustawy

(* - oznaczono autora do korespondencji)

[H1] A. López-Rouco, E. Stanisz, H. Matusiewicz, I. Lavilla, C. Bendicho*, UV reduction with ultrasound-assisted gas-liquid separation for the determination of mercury in biotissues by atomic absorption spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 23 (2008) 1026-1029;
IF₂₀₁₇: 3,608 / IF₂₀₀₈: 4,028 / MNiSW₂₀₁₆: 35 / cyt.: 26

[H2] H. Matusiewicz*, E. Stanisz, Evaluation of high pressure oxygen microwave-assisted wet decomposition for the determination of mercury by CVAAS utilizing UV-induced reduction, *Microchem. J.* 95 (2010) 268-273;
IF₂₀₁₇: 2,746 / IF₂₀₁₀: 2,480 / MNiSW₂₀₁₆: 35 / cyt.: 20

[H3] E. Stanisz, M. Krawczyk*, H. Matusiewicz, Solid-phase extraction with multiwalled carbon nanotubes prior to photochemical generation of cadmium coupled to high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 29 (2014) 2388-2397;
IF₂₀₁₇: 3,608 / IF₂₀₁₄: 3,466 / MNiSW₂₀₁₆: 35 / cyt.: 4

[H4] E. Stanisz*, J. Werner, H. Matusiewicz, Task specific ionic liquid-coated PTFE tube for solid-phase microextraction prior to chemical and photo-induced mercury cold vapour generation, *Microchem. J.* 114 (2014) 229-237;
IF₂₀₁₇: 2,746 / IF₂₀₁₄: 2,746 / MNiSW₂₀₁₆: 35 / cyt.: 22

[H5] E. Stanisz, A. Zgoła-Grześkowiak*, In situ metathesis ionic liquid formation dispersive liquid-liquid microextraction for copper determination in water samples by electrothermal atomic absorption spectrometry, *Talanta* 115 (2013) 178-183;
IF₂₀₁₇: 4,244 / IF₂₀₁₃: 3,511 / MNiSW₂₀₁₆: 40 / cyt.: 28

[H6] E. Stanisz*, A. Zgoła-Grześkowiak, H. Matusiewicz, Generation of volatile copper species after in situ ionic liquid formation dispersive liquid-liquid microextraction prior to atomic absorption spectrometric detection, *Talanta* 129 (2014) 254-262;
IF₂₀₁₇: 4,244 / IF₂₀₁₄: 3,545 / MNiSW₂₀₁₆: 40 / cyt.: 11

[H7] E. Staniszk*, J. Werner, H. Matusiewicz, Mercury species determination by task specific ionic liquid-based ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction combined with cold vapour generation atomic absorption spectrometry, *Microchem. J.* 110 (2013) 28-35;
IF₂₀₁₇: 2,746 / IF₂₀₁₃: 3,583 / MNiSW₂₀₁₆: 35 / cyt.: 55

[H8] E. Staniszk*, J. Werner, A. Zgoła-Grześkowiak, Liquid phase microextraction techniques based on ionic liquids for preconcentration and determination of metals, *Trends Anal. Chem.* 61 (2014) 54-66;
IF₂₀₁₇: 7,034 / IF₂₀₁₄: 6,472 / MNiSW₂₀₁₆: 50 / cyt.: 48

[H9] M. Krawczyk, E. Staniszk*, Silver nanoparticles as a solid sorbent in ultrasound-assisted dispersive micro solid-phase extraction for the atomic absorption spectrometric determination of mercury in water samples, *J. Anal. At. Spectrom.* 30 (2015) 2353-2358;
IF₂₀₁₇: 3,608 / IF₂₀₁₅: 3,379 / MNiSW₂₀₁₆: 35 / cyt.: 10

[H10] M. Krawczyk, E. Staniszk*, Ultrasound-assisted dispersive micro solid-phase extraction with nano-TiO₂ as adsorbent for the determination of mercury species, *Talanta*, 161 (2016) 384-391;
IF₂₀₁₇: 4,244 / IF₂₀₁₆: 4,162 / MNiSW₂₀₁₆: 40 / cyt.: 13

[H11] E. Staniszk*, M. Krawczyk-Coda, ZnO nanoparticles as an adsorbent in ultrasound-assisted dispersive micro solid-phase extraction combined with high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry for determination of trace germanium in food samples, *Microchem. J.* 132 (2017) 136-142;
IF₂₀₁₇: 2,746 / MNiSW₂₀₁₆: 35 / cyt.: 4

[H12] M. Krawczyk-Coda, E. Staniszk*, Determination of fluorine in herbs and water samples by molecular absorption spectrometry after preconcentration on nano-TiO₂ using ultrasound-assisted dispersive micro solid phase extraction, *Anal. Bioanal. Chem.* 409 (2017) 6439-6449;
IF₂₀₁₇: 3,307 / MNiSW₂₀₁₆: 35 / cyt.: 0

**Liczbowe zestawienie dorobku za osiągnięcie naukowe [H1-H12]:
(na podstawie bazy *Web of Science*, dane na dzień 28.06.2018 r.)**

- łączna wartość wskaźnika IF₂₀₁₇/ IF_{rok opublikowania} : 44,881 / 43,425
- średnia wartość wskaźnika IF₂₀₁₇/ IF_{rok opublikowania} : 3,740 / 3,619
- łączna wartość punktacji MNiSW₂₀₁₆: 450
- cytowania : 241

2.4. Omówienie celu naukowego i najważniejszych osiągnięć zawartych w pracach stanowiących podstawę do ubiegania się o stopień doktora habilitowanego

WSTĘP

Począwszy od pracy doktorskiej zrealizowanej w Zakładzie Chemii Analitycznej Politechniki Poznańskiej, pod kierunkiem prof. dra hab. Henryka Matusiewicza, prowadzone przeze mnie badania koncentrowały się na technikach przygotowania próbek. Jest to niezmiernie ważny etap każdej procedury analitycznej, który poprawnie przeprowadzony, umożliwia uzyskanie miarodajnych wyników analitycznych. W metodach wykorzystujących spektrometrię atomową przygotowanie próbki polega najczęściej na rozkładzie matrycy próbki, ekstrakcji oznaczanych indywiduów lub ich oddzielenia od matrycy próbki na etapie wprowadzania do detektora (np. w postaci lotnych form (par)). Izolacja i wzbogacanie pierwiastków lub generowanie ich par są często stosowane w celu obniżenia granic wykrywalności, poprawy selektywności, zminimalizowania wpływu matrycy i uniknięcia jej szkodliwego działania na urządzenia kontrolno-pomiarowe. Co więcej, możliwość oznaczenia specyjalnych form różnych analitów często jest osiąganą po zastosowaniu odpowiedniej metodyki, właśnie na etapie przygotowania próbki.

Niestety, wadą wielu technik przygotowania próbek jest ryzyko strat analitu, zanieczyszczenia próbki, czasochłonność oraz wytwarzanie dużych ilości toksycznych ścieków. Pociąga to za sobą konieczność odpowiedniego postępowania z powstałymi w toku procedury analitycznej odpadami w celu ochrony środowiska i ograniczenia kosztów analizy chemicznej [1].

Proekologiczne rozwiązania w chemii analitycznej po raz pierwszy zostały zaproponowane w 1987 roku, w Paryżu podczas VI konferencji Euroanalysis i rozwinięte później w pracach de la Guardia [2,3]. Zdefiniowane zostało wówczas określenie „zielona chemia” [4,5] m. in. jako działanie „mające na celu zastosowanie procesów chemicznych umożliwiających ograniczenie lub wyeliminowanie używania i wytwarzania niebezpiecznych dla ludzkiego zdrowia i środowiska substancji”. Podobne idee dały podstawy do sformułowania terminu „zielona chemia analityczna” (ang. *green analytical chemistry*, GAC), która w swych założeniach powinna zapewniać zgodność warunków pracy laboratoriów analitycznych ze sformułowanymi zasadami zielonej chemii [6,7]. Wprowadzanie tych zasad do praktyki analitycznej sprawia, że wciąż trwają poszukiwania nowych rozwiązań nie tylko aparaturowych, ale również metodycznych. Ich opracowywanie i późniejsze wprowadzanie relatywnie zmniejsza intensywność niekorzystnego oddziaływania laboratoriów na środowisko i zdrowie ludzi. Nowe rozwiązania,

w których uwzględnia się idee zielonej chemii analitycznej wprowadzane są obecnie w szczególności na etapie przygotowania próbek [8-11].

Głównym celem moich badań było opracowanie i zastosowanie nowych rozwiązań na etapie przygotowania próbek analitycznych. Praca badawcza obejmowała wykorzystanie ultradźwięków w opracowaniu nowej techniki generowania lotnych form (par) pierwiastków oraz układów mikroekstrakcji przebiegającej z zastosowaniem cieczy jonowych, nanomateriałów i nowych sorbentów jako faz ekstrahujących. Zgodnie z zasadami zielonej chemii analitycznej techniki takie minimalizują zużycie toksycznych odczynników, są mniej uciążliwe dla środowiska, a ponadto są mniej czasochłonne, niż dotychczas stosowane klasyczne rozwiązania.

NOWOCZESNE TECHNIKI WZBOGACANIA PIERWIASTKÓW I GENEROWANIA ICH LOTNYCH FORM W ABSORPCYJNEJ SPEKTROMETRII ATOMOWEJ

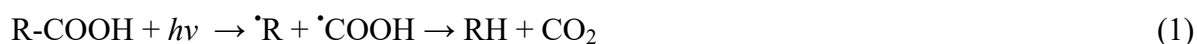
Badania, których wyniki stanowią osiągnięcie naukowe, rozpoczęłam od prac nad wykorzystaniem ultradźwięków oraz promieniowania ultrafioletowego podczas generowania lotnych form pierwiastków w absorpcyjnej spektrometrii atomowej. Zastosowanie generowania par wiąże się z wieloma zaletami w porównaniu z konwencjonalnymi technikami dozowania próbek ciekłych. Pozwala ono na obniżenie granic wykrywalności oraz wyeliminowanie wielu interferencji, dzięki oddzieleniu analitu od pozostałych składników matrycy. Poza tym, próbka jest wprowadzana do atomizera już w stanie gazowym, co pozwala na zmniejszenie strat energii cieplnej oraz atomizację przy stosunkowo niskich temperaturach.

Klasyczne, chemiczne generowanie lotnych form pierwiastków (ang. *chemical vapour generation*, CVG) polega na przeprowadzeniu reakcji redukcji, w środowisku kwaśnym, z wykorzystaniem odpowiedniego reduktora i może występować w dwóch odmianach. Generowanie zimnych par (ang. *cold vapour generation*, CV) przebiega w przypadku oznaczania Hg i Cd natomiast generowanie wodorków (ang. *hydride generation*, HG) dla pierwiastków tworzących lotne wodorki (np.: As, Bi, In, Pb, Sb, Sn, Te, Tl). Jako chemiczne reduktory stosowane są powszechnie dwie substancje: chlorek cyny(II) (SnCl_2) oraz tetrahydroboran(III) sodu (NaBH_4).

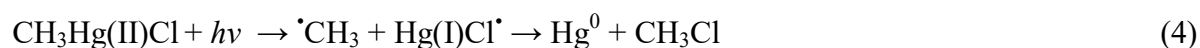
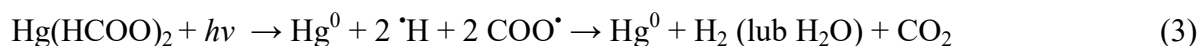
Pomimo oczywistych zalet chemicznego generowania par, należy również wspomnieć o wadach tej techniki. Jednym z głównych problemów, jakie pojawiają się podczas wykorzystania NaBH_4 lub SnCl_2 , jest możliwe zwiększenie intensywności sygnału analitycznego dla ślepej próby oraz interferencje od współgenerowanych pierwiastków obecnych w próbce. Wymienione reduktory stosowane są w dość dużych stężeniach i nie są trwałe w roztworze wodnym (szczególnie

niestabilny jest NaBH_4), co może stanowić poważne źródło zanieczyszczeń w układzie pomiarowym oraz może przyczyniać się do powstawania zwiększonej ilości ścieków. Dlatego też, poszukuje się nowych rozwiązań w technice generowania lotnych form pierwiastków, eliminując chemiczne reduktory i wprowadzając nowe rozwiązania analityczne.

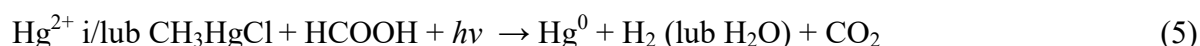
W 2003 roku Guo i współpracownicy do uzyskania lotnych form selenu zaproponowali redukcję w roztworze kwasu octowego przy udziale promieniowania ultrafioletowego (ang. *ultraviolet*, UV) [12,13]. Technika ta polega na naświetlaniu promieniowaniem ultrafioletowym roztworu próbki zawierającej najczęściej niskocząsteczkowy kwas organiczny (np. mrówkowy, octowy, winowy, szczawiowy lub propionowy) dzięki czemu powstają reaktywne indywidua, które mogą brać udział w generowaniu lotnych form analitów [14-20]. Produktami tych reakcji, zgodnie z doniesieniami literaturowymi [17,18] mogą być zimne pary, lotne karbonylki oraz pochodne metylowe lub etylowe. Pomimo tego, że mechanizm tych procesów nie został do końca poznany, zakłada się, że pierwsze zachodzą reakcje, w których powstają rodniki [16,18]:



W przypadku fotolizy kwasu mrówkowego i octowego głównymi końcowymi produktami będą: H_2 , CO , CH_4 , CO_2 , CH_3OH oraz C_2H_6 [18]. Mając zatem na uwadze powyższe rozważania, w przypadku generowania zimnych par rtęci przy udziale promieniowania UV, można zaproponować następujące reakcje (niestechiometryczne) [17,18]:



lub



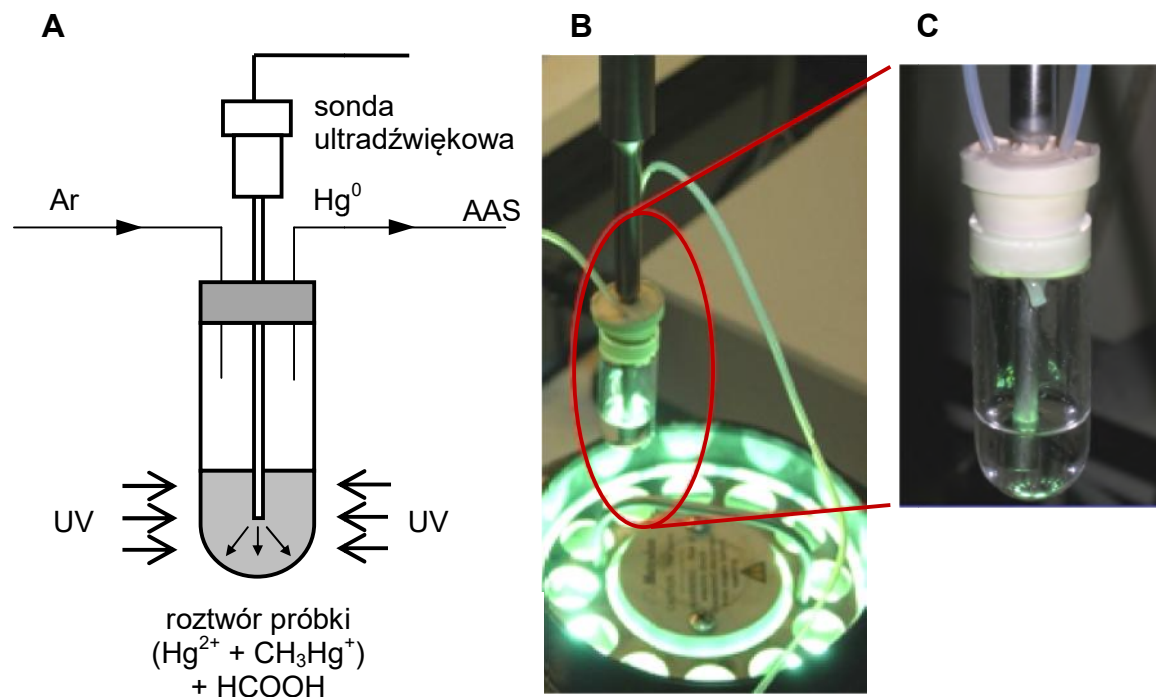
Zaletą fotochemicznego generowania jest możliwość ograniczenia ilości, bądź całkowitego wyeliminowania, odczynników stosowanych w chemicznym generowaniu par i pozbycie się wielu niedogodności związanych z ich stosowaniem.

Doświadczenie w pracy z technikami analitycznymi wykorzystującymi działanie ultradźwięków i promieniowania ultrafioletowego zdobyłam w trakcie stażu naukowego na Uniwersytecie w Vigo, Hiszpania. Dzięki współpracy z zespołem badawczym prof. Carlosa Bendicho zainteresowałam się generowaniem lotnych form pierwiastków bez zastosowania klasycznych reduktorów. Efektem tej współpracy było opracowanie nowej techniki wykorzystującej promieniowanie ultrafioletowe oraz ultradźwięki podczas fotochemicznego generowania zimnych par rtęci [H1,H2,H4].

W trakcie badań nad redukcją rtęci przy udziale promieniowania ultrafioletowego zaproponowałam wykorzystanie ultradźwięków w celu wspomagania transportu par zredukowanego analitu do detektora [H1]. Rozwiązanie takie pozwoliło na zwiększenie efektywności transportu produktów gazowych z cieczy do fazy nadpowierzchniowej oraz zwiększenie stężenia analitu w fazie gazowej. Ze względu na to, że działanie ultradźwięków wspomagało dodatkowo redukcję analitu [21] możliwe było skrócenie czasu naświetlania próbki do 10 s (dla Hg^{2+}), a w przypadku CH_3Hg^+ do 30 s, w porównaniu z wcześniejszymi doniesieniami literaturowymi (100 - 400 s) [13,21]. Przed oznaczaniem rtęci całkowitej ($\text{Hg}^{2+} + \text{CH}_3\text{Hg}^+$) zastosowałam wspomagany ultradźwiękami rozkład tkanek zwierzęcych w kwasie mrówkowym. Kwas ten wykorzystywany był również podczas fotochemicznego generowania zimnych par. Ograniczyło to w znaczący sposób ilość odczynników potrzebnych do przygotowania próbki, a istotną nowością, w porównaniu z wcześniejszymi doniesieniami [12,13,21], było zastosowanie ultradźwięków na etapie wstępnego przygotowania próbki, jak i w czasie generowania par.

Zaproponowana w pracy [H1] konstrukcja reaktora okresowego, pozwalała na sekwencyjne działanie promieniowania ultrafioletowego i ultradźwięków na próbkę (1 mL) (Rys. 1.) [H1]. Kwarcowe naczynie (o objętości 5 mL) z próbką, w której zanurzona była sonda ultradźwiękowa (3 mm średnica, 100 W, 20 kHz), znajdowało się w bezpośrednim sąsiedztwie źródła promieniowania ultrafioletowego (wysokociśnieniowa lampa rtęciowa o mocy 500 W, $\lambda_{\text{max}} = 253,7 \text{ nm}$). Próbka wraz z dodatkiem kwasu mrówkowego była poddawana działaniu promieniowania UV (10 s lub 30 s w zależności od formy analitu), a następnie ultradźwięków (5 s). Zimne pary rtęci w strumieniu gazu nośnego kierowane były do kwarcowej rurki pomiarowej w spektrometrze absorpcji atomowej (AAS). W późniejszych badaniach stosowałam również reaktory okresowe wyposażone w lampy emitujące promieniowanie ultrafioletowe o mocach 125 W [H2] i 15 W [H4] oraz reaktor przepływowy ze źródłem promieniowania o mocy 15 W [H3].

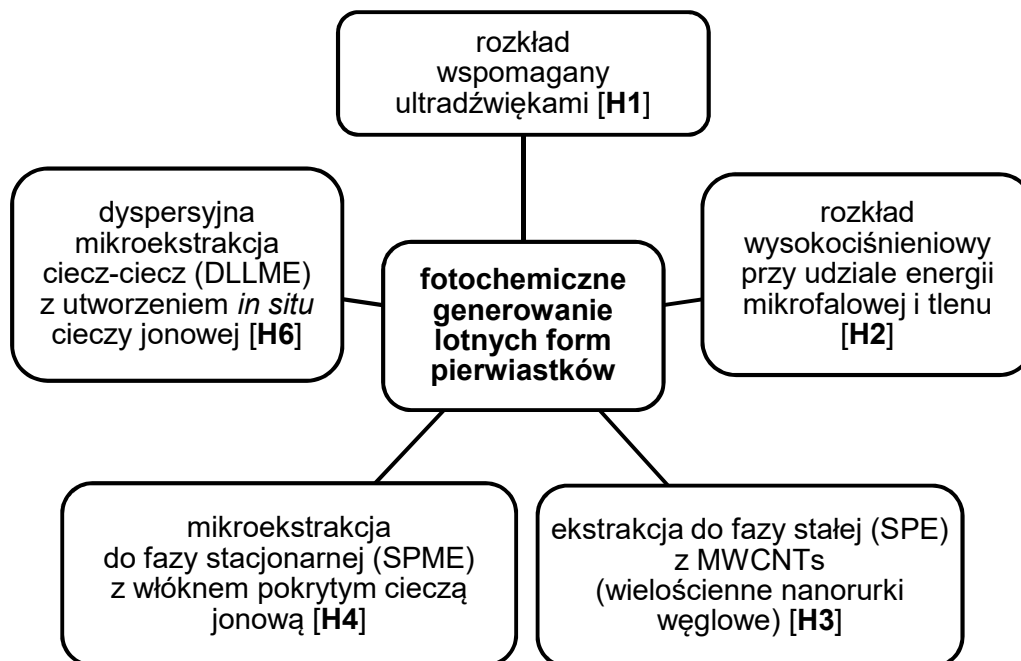
Parametrami, które miały największy wpływ na efektywność fotochemicznego generowania zimnych par rtęci w proponowanym układzie były: stężenie kwasu mrówkowego w roztworze próbki poddawanej naświetlaniu promieniowaniem ultrafioletowym, czas naświetlania, czas działania ultradźwięków oraz natężenie przepływu gazu nośnego transportującego zredukowaną rtęć do detektora. Zaproponowana metoda umożliwiła uzyskanie granicy wykrywalności na poziomie $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ i oznaczenie rtęci całkowitej w materiałach odniesienia z certyfikowaną zawartością analitu (tkanki zwierzęce) charakteryzujących się złożonym składem matrycy.



Rys. 1. Schemat (A) i zdjęcie (B) reaktora okresowego oraz kwarcowego naczynia reakcyjnego (C) skonstruowanych w celu przeprowadzenia fotochemicznego generowania zimnych par rtęci przy udziale ultradźwięków (na podstawie: Fig. 1 [H1]).

Następnie kontynuowałam badania nad fotochemicznym generowaniem par, proponując kilka technik wstępnego przygotowania próbki dających możliwość uzyskania roztworów o składzie odpowiednim do wprowadzenia do układu generowania lotnych form: rtęci [H2,H4] kadmu [H3] i miedzi [H6] (Rys. 2.).

W celu ograniczenia ilości stosowanych odczynników, prowadziłam badania nad zastosowaniem tlenu pod zwiększonym ciśnieniem [H2] w zmodyfikowanym wysokociśnieniowym/wysokotemperaturowym systemie mikrofalowym ze skoncentrowaną energią. Podczas mineralizacji próbek biologicznych, tlen pod ciśnieniem około 15 atmosfer był dostarczany przez wysokociśnieniowy zawór do zmodyfikowanego wysokociśnieniowego naczynia reakcyjnego wykonanego we współpracy z firmą ERTEC (Wrocław, Polska). Rozwiązanie to pozwoliło na zwiększenie ilości reaktywnych rodników w układzie, a co za tym idzie zwiększenie efektywności rozkładu przy zastosowaniu rozcieńczonych odczynników ($1,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ i $0,6 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$) [H2].



Rys. 2. Techniki wstępnego przygotowania próbek stosowane przed fotochemicznym generowaniem lotnych form pierwiastków [H1-H4, H6].

Oprócz okresowego reaktora do fotochemicznego generowania zimnych par rtęci przy udziale ultradźwięków [H1,H2,H4] opracowałam reaktor przepływowy do fotochemicznego generowania lotnych form kadmu [H3]. W tym przypadku, nie stosowałam oddziaływania ultradźwięków na roztwór próbki. Pary analitu generowane były w systemie przepływowym do ogrzewanej elektrycznie rurki kwarcowej spektrometru AAS (ang. *electrically heated quartz tube atomizer*, QTA AAS). Reaktor składał się z niskociśnieniowej lampy UV (15 W, $\lambda_{\max} = 253,7$ nm), wokół której umieszczony był kwarcowy zwoj (1 m x 2 mm x 4 mm). W zwoju, wokół lampy, przepływała próbka z kwasem propionowym, która po naświetleniu (8 minut) wprowadzana była do rozdzielacza faz (gaz-ciecz), skąd lotne formy kadmu kierowane były w strumieniu gazu nośnego do atomizera.

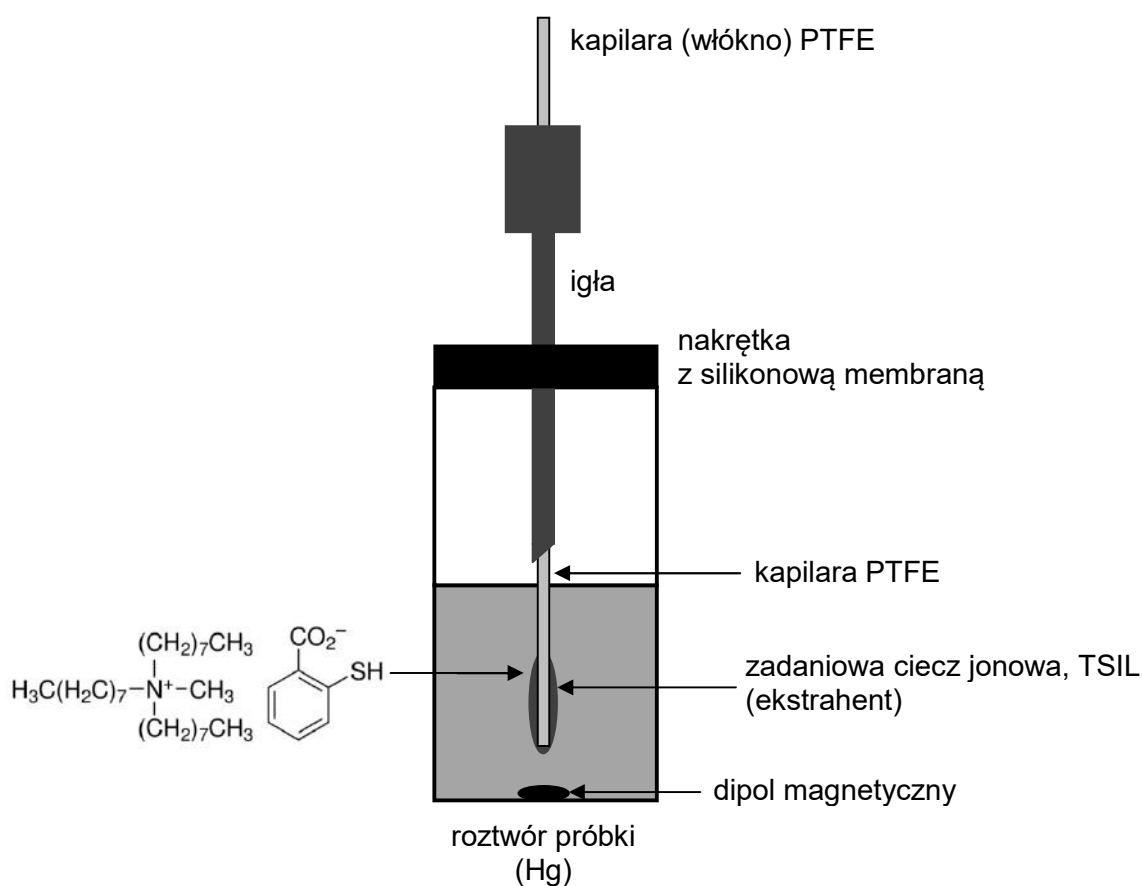
Przed etapem fotochemicznego generowania par kadmu przeprowadziłam wzbogacanie analitu z zastosowaniem ekstrakcji do fazy stałej (ang. *solid-phase extraction*, SPE) [H3]. Kolumnienka ze złożem sorbentu, jakim były komercyjnie dostępne wielościennie nanorurki węglowe (ang. *multiwalled carbon nanotubes*, MWCNTs), przygotowana została w laboratorium. Praca [H3] była pierwszym doniesieniem na temat udanego wygenerowania lotnych form kadmu przy udziale promieniowania ultrafioletowego i kwasu propionowego po ekstrakcji do fazy stałej. Zastosowanie SPE pozwoliło na uzyskanie zadowalającej granicy wykrywalności i wskazało

na możliwość łączenia na etapie przygotowania próbki ekstrakcji do fazy stałej i fotochemicznego generowania lotnych form kadmu.

Obok ekstrakcji do fazy stałej wykorzystującej nanomateriał węglowy [H3] zaproponowałam przeprowadzenie mikroekstrakcji do fazy stacjonarnej (ang. *solid-phase microextraction*, SPME) z wykorzystaniem zadaniowej cieczy jonowej (ang. *task specific ionic liquid*, TSIL) pokrywającej włókno z politetrafluoroetylenem (ang. *TSIL coated PTFE tube for solid-phase microextraction*, TSIL PTFE SPME) [H4]. Pierwsze rozwiązania przedstawiające możliwości wykorzystania powłok włókien mikroekstrakcyjnych, opartych na cieczach jonowych w oznaczaniu związków organicznych zaprezentowali Liu i współpracownicy [22] oraz Hsieh i współpracownicy [23].

Moje zainteresowanie cieczami jonowymi (ang. *ionic liquids*, ILs) jako ekstrahentami alternatywnymi w stosunku do stosowanych tradycyjnie rozpuszczalników organicznych wynikało z faktu, że wpisują się one dobrze w założenia zielonej chemii. Ich wykorzystanie daje sposobność rozwijania, projektowania i wprowadzania nowych rozwiązań na etapie przygotowania próbek ułatwiających ograniczenie lub umożliwiających wyeliminowanie stosowania i wytwarzania substancji niebezpiecznych. Dodatkowo w przypadku ILs można tak dobrać odpowiedni kation i anion, aby otrzymać związek o oczekiwanych właściwościach. Projektowane są także cieczy jonowe zawierające w strukturze specyficzne grupy funkcyjne, np. pochodne mocznika i tiomocznika wkomponowane w podstawnik alkilowy tworząc tzw. zadaniowe cieczy jonowe, czyli związki przeznaczone do określonego celu [24-26]. Wykorzystanie ILs w ekstrakcji jonów metali umożliwia izolację i wzbogacenie analitów przy jednoczesnym zmniejszeniu liczby wymaganych odczynników (np. kompleksujących lub stosowanych w elucji). Jednakże, biorąc pod uwagę różnorodność tej grupy związków chemicznych, należy wciąż pamiętać o potrzebie określania toksyczności nowych ILs i badania ich wpływu na zdrowie osób pracujących w laboratorium [27,28].

W publikacji [H4] zaprezentowałam układ do izolacji i wzbogacania rtęci z próbek gleby, wcześniej roztworzonej w systemie mikrofalowym (Rys. 3). Włókno (wężyk PTFE; 150 mm x 0,5 mm x 1 mm) zostało umieszczone w zmodyfikowanej igle weterynaryjnej, w zaprojektowanym w laboratorium układzie do SPME. Koniec zamkniętego włókna pokrywany był każdorazowo przed ekstrakcją filmem cieczy jonowej (32 µL). Zastosowaną cieczą jonową był komercyjnie dostępny tiosalicylan metylotrioktyloamoniowy (ang. *trioctylmethylammonium thiosalicylate*, TOMATS), a mikroekstrakcja prowadzona była do fazy stacjonarnej poprzez bezpośrednie zanurzenie w roztworze próbki (ang. *direct immersion - SPME*, DI-SPME).



Rys. 3. Schemat układu do przeprowadzenia mikroekstrakcji do fazy stacjonarnej (TSIL PTFE SPME) wykorzystywanego w celu przygotowania próbek przed fotochemicznym generowaniem zimnych par rtęci (na podstawie: Fig.1. [H4]).

Należy podkreślić, że była to pierwsza publikacja [H4] prezentująca możliwość przeprowadzenia mikroekstrakcji do fazy stacjonarnej z zastosowaniem zadaniowej cieczy jonowej z wprowadzeniem jej etanolowego roztworu do systemu fotochemicznego generowania, wspomaganego ultradźwiękami, w celu uzyskania zimnych par rtęci.

Etap ekstrakcji nie wymagał odwirowania próbki ani stosowania czynników kompleksujących analit, a uzyskany ekstrakt przed oznaczeniem był jedynie rozpuszczany w etanolu. Opracowana metoda charakteryzowała się zadowalającą granicą wykrywalności i pozwoliła na wyizolowanie rtęci z próbek gleb charakteryzujących się złożonym składem matrycy. Próbki pobierane były z wierzchniej warstwy gleby z terenów sąsiadujących z Hutą Miedzi Legnica (nr 1 - 5). Oznaczone zawartości rtęci znajdowały się w zakresie 0,250 - 0,684 mg kg⁻¹ (Tabela 1) i nie przekraczały dopuszczalnej zawartości tego pierwiastka określonej przez Rozporządzenie Ministra Środowiska (Dz. U. 2002 nr 165 poz. 1359 - obowiązujący w 2014) wynoszącej 2 mg kg⁻¹ (Tabela 1) [H4].

Tabela 1

Zawartości rtęci [mg kg^{-1}] oznaczone w próbkach gleb z okolic Huty Miedzi Legnica z wykorzystaniem metody TSIL PTFE SPME (na podstawie: Table 5 [H4]).

Numer próbki	Chemiczne generowanie CV AAS ^{a, b}	Fotochemiczne generowanie CV AAS ^b	WIOŚ ^c
1	0,279 ± 0,017	0,265 ± 0,021	0,101
2	0,674 ± 0,035	0,684 ± 0,039	0,170
3	0,370 ± 0,019	0,361 ± 0,017	0,403
4	0,250 ± 0,015	0,267 ± 0,013	0,281
5	0,266 ± 0,014	0,257 ± 0,016	0,329
6	0,103 ± 0,008	0,111 ± 0,008	-
7	0,073 ± 0,005	0,068 ± 0,004	-

^a w celu porównania wyników ekstrakty poddawane były również chemicznemu generowaniu zimnych par rtęci z SnCl_2 jako reduktorem,

^b wartości średnie, $n=5$, \pm odchylenie standardowe,

^c oznaczone przez Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska we Wrocławiu/oddział w Legnicy, 2007 r. (próbki pobrane w 2007 r. w tych samych punktach, co próbki badane w 2014 r.)

Wybrane parametry analityczne opracowanych przeze mnie metod wykorzystujących techniki wstępnego przygotowania próbek przed fotochemicznym generowaniem lotnych form pierwiastków przedstawiłam w Tabeli 2. W przypadku oznaczania wybranych form rtęci reaktor okresowy połączony był ze spektrometrem absorpcji atomowej [H1] lub ze zmodyfikowanym analizatorem rtęci wykorzystującym absorpcję atomową [H2, H4]. Lotne formy kadmu były transportowane z reaktora przepływowego do wysokorozdzielczego spektrometru absorpcji atomowej wyposażonego w ciągłe źródło promieniowania (ang. *high-resolution continuum source atomic absorption spectrometer*, HR-CS AAS) [H3].

Kontynuacją badań nad wykorzystaniem cieczy jonowych w ekstrakcji przed generowaniem lotnych form pierwiastków były prace [H5, H6] z zastosowaniem tych substancji w układach mikroekstrakcji z dyspersją (homogenizacją).

Tabela 2

Wybrane parametry analityczne opracowanych metod wykorzystujących techniki wstępnego przygotowania próbek przed fotochemicznym generowaniem lotnych form pierwiastków.

Analit	Matryca ^a	Wstępne przygotowanie próbki	RSD ^g [%]	Odzysk ^h [%]	LOD	Lit.
Hg całkowita (Hg ²⁺ + CH ₃ Hg ⁺)	tkanki zwierzęce	rozkład wspomagany US ^b (w HCOOH)	4-11	98-112	0,025-0,06 μg g ⁻¹	[H1]
Hg	tkanki zwierzęce, włosy ludzkie, porosty	rozkład przy udziale energii mikrofalowej i tlenu	6-7	99-104	0,012 μg g ⁻¹	[H2]
Cd	wody	SPE ^c z MWCNTs ^d	15	100-107	25 μg L ⁻¹	[H3]
Hg	gleba	SPME ^e z włóknem pokrytym IL ^f	8-10	98	0,09 ⁱ μg L ⁻¹	[H4]

^a próbki rzeczywiste, materiały odniesienia z certyfikowaną zawartością analitu i/lub materiały odniesienia,

^b ultradźwięki (ang. *ultrasound*),

^c ekstrakcja do fazy stałej (ang. *solid-phase extraction*),

^d wielościenne nanorurki węglowe (ang. *multiwalled carbon nanotubes*),

^e mikroekstrakcja do fazy stacjonarnej (ang. *solid-phase microextraction*),

^f ciecz jonowa (ang. *ionic liquid*),

^g względne odchylenie standardowe dla próbek oraz materiałów odniesienia z certyfikowaną zawartością analitu i/lub materiałów odniesienia,

^h obliczone dla próbek po dodaniu wzorca i/lub dla materiałów odniesienia z certyfikowaną zawartością analitu i/lub materiałów odniesienia,

ⁱ obliczone dla roztworów próbek po rozkładzie.

Dyspersyjna mikroekstrakcja ciecz-ciecz (ang. *dispersive liquid-liquid microextraction*, DLLME) opracowana została w 2006 roku przez Rezaee i współpracowników [29]. W technice tej, obok rozpuszczalnika ekstrahującego, do próbki wstrzykiwany jest dodatkowy rozpuszczalnik dyspergujący. Dzięki temu ekstrahent ulega dyspersji w wodnej próbce do postaci drobnych kropli, w których anality ulegają wzbogaceniu, a sam proces ekstrakcji ulega znacznemu przyspieszeniu. Po ekstrakcji próbka zostaje odwirowana, a ekstrahent (zawierający wyizolowane anality) wprowadzany jest do urządzenia kontrolno-pomiarowego. Po raz pierwszy w technice DLLME ciecz jonową jako fazę ekstrahującą zaproponowali w 2008 roku Zhou i współpracownicy [30]

wykorzystując w celu uzyskania dyspersji zmianę temperatury próbki (ang. *temperature-controlled* IL DLLME, TC IL DLLME) podczas oznaczania pestycydów w próbkach wody.

Moje badania nad zastosowaniem cieczy jonowych w dyspersyjnej mikroekstrakcji rozpoczęłam od opracowania metodyki izolacji i wzbogacania jonów miedzi z wykorzystaniem mikroekstrakcji ciecz-ciecz z utworzeniem fazy ekstrahującej (ciecz jonowa) *in situ* w roztworze próbki (ang. *in situ synthesis of ionic liquid for dispersive liquid-liquid microextraction*, *in situ* IL DLLME) [H5]. Jako medium ekstrahujące zastosowałam nierozpuszczalną w wodzie ciecz jonową – bis[(trifluorometylo)sulfonylo]imidę 1-heksylo-3-metyloimidazoliową (HMIMNTf₂). Była ona otrzymywana *in situ* w roztworze próbki, w reakcji chlorku 1-heksylo-3-metyloimidazoliowego z bis[(trifluorometylo)sulfonylo]imidkiem litu. Analit był izolowany z roztworu próbki w postaci kompleksu z dietyloditiokarbaminianem sodu (DDTC). Przed oznaczaniem z zastosowaniem absorpcyjnej spektrometrii atomowej z atomizacją elektrotermiczną (ET AAS) przeprowadziłam dobór podstawowych parametrów pracy pieca grafitowego, z uwzględnieniem dozowania małej objętości (10 µL) etanolowego roztworu HMIMNTf₂.

Zaletą zaproponowanej przeze mnie techniki [H5,H6] było uzyskanie dyspersji czynnika ekstrahującego w całej objętości próbki bez zastosowania dodatkowego czynnika lub rozpuszczalnika dyspergującego, jak jest to wymagane w klasycznych układach dyspersyjnej mikroekstrakcji ciecz-ciecz [29]. Zdyspergowanie medium ekstrahującego poprzez utworzenie go *in situ* w roztworze próbki znacznie przyspieszyło proces ekstrakcji ze względu na zwiększenie powierzchni kontaktu dwóch niemieszających się faz, a co za tym idzie efektywniejszy transport masy (analitu) do fazy ekstrahującej. Po odwirowaniu, z próbki usuwana była woda, a ciecz jonowa zawierająca wyizolowany analit (w postaci kompleksu z DDTC) mieszana była z etanolem w celu uzyskania roztworu, o niższej lepkości, umożliwiającego wprowadzenie ekstraktu do atomizera.

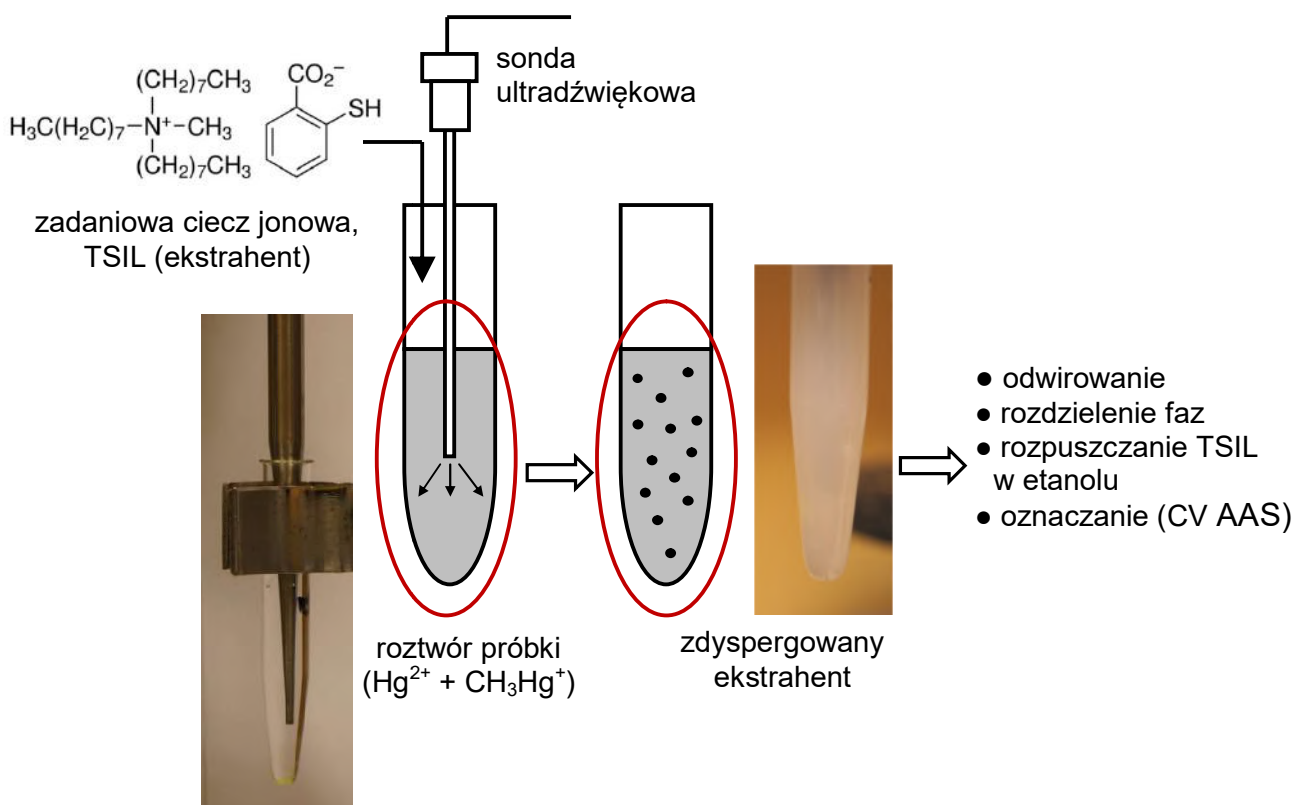
W następnej pracy [H6] połączyłam technikę *in situ* IL DLLME z generowaniem lotnych form miedzi w układzie z NaBH₄ jako reduktorem oraz w układzie wykorzystującym działanie promieniowania ultrafioletowego. Połączenie takie miało na celu, oprócz wyizolowania/wzbogacenia analitu, również zbadanie wpływu obecności cieczy jonowej na przebieg generowania lotnych form miedzi w obu układach. Podczas badań zaobserwowałam zwiększenie efektywności generowania (zwiększona intensywność sygnałów analitycznych) z roztworu zawierającego ciecz jonową (uzyskana *in situ* HMIMNTf₂, rozpuszczona w etanolu). Było to zgodne z doniesieniami literaturowymi [31,32], jednak wcześniej ciecz jonowa stosowana była jako odczynnik dodatkowy w systemie generowania. W opublikowanej pracy [H6]

ciecz jonowa (HMIMNTf₂) spełniała funkcję ekstrahenta, jak również substancji zwiększającej efektywność generowania par. Mechanizm odpowiedzialny za zwiększenie efektywności generowania lotnych form miedzi nie jest do końca poznany [31]. Przyjmuje się, że podczas reakcji z NaBH₄, powstają nietrwałe lotne indywidua i nanocząstki [33], a obecność cieczy jonowej wpływa korzystnie na zwiększenie trwałości produktów reakcji, zapobiega aglomeracji nanostruktur i usprawnia transport lotnych form do detektora [31,32]. Jednocześnie trudno zaobserwować powiązanie struktury cieczy jonowej (wielkości kationu i anionu) z jej wpływem na generowanie lotnych form miedzi. Spośród badanych cieczy jonowych (BMIMBF₄, BMIMCl, HMIMNTf₂, BMIMNTf₂) w zakresie stężeń 10 - 30 mmol L⁻¹ (w próbce), wszystkie powodowały zwiększenie intensywności sygnałów analitycznych, a największe zaobserwowano dla: HMIMNTf₂ i BMIMBF₄.

Opracowaną metodę [H6] wykorzystałam do oznaczania miedzi w próbkach gleb po wstępnym roztwarzaniu w systemie mikrofalowym. Badane próbki pochodziły z terenów sąsiadujących z Hutą Miedzi Legnica. Uzyskane wyniki (44 - 1104 mg kg⁻¹) wykazały, że dla większości z nich została przekroczona dopuszczalna zawartość miedzi określona przez Rozporządzenie Ministra Środowiska (Dz. U. nr 165, poz. 1359, 2002 - obowiązujący w 2014) wynosząca 150 mg kg⁻¹.

Moje doświadczenia z zastosowaniem dyspersyjnej mikroekstrakcji w układzie ciecz-ciecz [H5,H6] dały początek dalszym badaniom nad tą techniką. Opracowałam szereg rozwiązań analitycznych charakteryzujących się niewielkim zużyciem faz ekstrahujących oraz krótkim czasem ekstrakcji dzięki zastosowaniu ultradźwięków. Jako pierwsi homogenizację ekstrahenta z wykorzystaniem tego źródła energii zaproponowali Huang i współpracownicy w 2006 roku [34]. Dyspersję fazy ekstrahującej wspomaganą ultradźwiękami zaproponowałam w technikach mikroekstrakcji ciecz-ciecz z użyciem cieczy jonowych [H7,H8] oraz ekstrakcji do mikrofazy stałej z wykorzystaniem nanomateriałów [H9,H10,H11,H12].

W przeciwieństwie do klasycznej odmiany dyspersyjnej mikroekstrakcji [29] w prowadzonych badaniach nie stosowałam rozpuszczalników dyspergujących ani tradycyjnych rozpuszczalników ekstrahujących. W pracy [H7] zaproponowałam technikę dyspersyjnej mikroekstrakcji ciecz-ciecz wspomaganą ultradźwiękami z zadaniową cieczą jonową (ang. *task specific ionic liquid-based ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction*, TSIL USA DLLME). Na rysunku 4 zilustrowano schemat przeprowadzenia tego typu mikroekstrakcji. W przedstawionym rozwiązaniu zastosowałam fazę ekstrahującą, którą wykorzystałam wcześniej w mikroekstrakcji do fazy stacjonarnej [H4], tj. zadaniową cieczą jonową: tiosalicylan metylotrioktyloamoniowy.



Rys. 4. Schemat przeprowadzenia dyspersyjnej mikroekstrakcji cieczy-cieczy wspomaganej ultradźwiękami z zadaniową cieczą jonową jako ekstrahentem (TSIL USA DLLME) [H7].

Badania [H7] obejmowały dobór odpowiedniego pH roztworu próbki, objętości fazy ekstrahującej (nierozpuszczalnej w wodzie), czasu prowadzenia ekstrakcji (działania ultradźwięków (sonikacji, ang. *sonication*)), czasu chłodzenia próbki po etapie ekstrakcji oraz czasu wirowania. Opracowana technika dała możliwość ekstrakcji dwóch form rtęci ($\text{Hg}^{2+} + \text{CH}_3\text{Hg}^+$), co potwierdzono poprzez przeprowadzenie izolacji i wzbogacania analitów z próbki przygotowanej wcześniej przy udziale ultradźwięków w HCOOH . Dyspersyjną mikroekstrakcję cieczy-cieczy wspomaganą ultradźwiękami zastosowałam do oznaczania całkowitej zawartości rtęci ($\text{Hg}^{2+} + \text{CH}_3\text{Hg}^+$) w próbkach tkanek zwierzęcych i wodach: morskiej, wodociągowej oraz pochodzącej z jeziora.

Opierając się na własnych doświadczeniach w pracy z cieczami jonowymi i technikami mikroekstrakcji w układzie cieczy-cieczy, jak również dostrzegając zainteresowanie społeczności naukowej tego typu rozwiązaniami, dokonałam przeglądu doniesień literaturowych na ten temat. W czasopiśmie naukowych zaczęło pojawiać się coraz więcej prac przedstawiających możliwości analityczne tych technik, a podsumowaniem zabranych przeze mnie danych literaturowych była

praca przeglądowa, opublikowana w *Trends in Analytical Chemistry* [H8]. Wszystkie omówione w tej publikacji układy ekstrakcyjne opierały się na cieczach jonowych jako medium ekstrahującym. Obok takich technik jak: mikroekstrakcja do pojedynczej kropli (ang. *single-drop microextraction*, SDME) oraz mikroekstrakcja poprzez membranę do fazy ciekłej (ang. *hollow-fiber liquid phase microextraction*, HF-LPME) szeroko omówiłam dyspersyjną mikroekstrakcję ciecz-ciecz (DLLME). Przedstawiłam układy, w których dyspersja cieczy jonowej (ekstrahenta) wywołana może być nie tylko z zastosowaniem rozpuszczalników dyspergujących (m.in. metanol, etanol, acetonitryl), ale również z zastosowaniem temperatury (ang. *temperature-controlled DLLME*, TC DLLME) lub ultradźwięków (ang. *ultrasound-assisted DLLME*, USA DLLME). Moim zdaniem, dwie ostatnie techniki niosą ze sobą interesujące możliwości dalszego rozwoju dyspersyjnej mikroekstrakcji. Związane jest to głównie z szybkością prowadzenia obu procesów, szeroką gamą możliwych do zastosowania cieczy jonowych, jak również łatwością przeprowadzenia mikroekstrakcji przy użyciu ekstrahenta o gęstości większej niż gęstość wody. Niezaprzeczalnym atutem tych rozwiązań jest również możliwość ograniczenia ilości stosowanych odczynników. Jednocześnie należy podkreślić, że mikroekstrakcja wykorzystująca ciecze jonowe jako rozpuszczalniki ekstrahujące już dawno przestała być techniką stosowaną jedynie w analizie związków organicznych. Obecnie stanowi poważną alternatywę lub uzupełnienie technik przygotowania próbek wcześniej stosowanych w analizie śladowej pierwiastków.

Podobny schemat prowadzenia mikroekstrakcji, jak ten przedstawiony na rysunku 4, zastosowałam również do opracowania kilku innych rozwiązań w zakresie wspomaganiej ultradźwiękami dyspersyjnej ekstrakcji do mikrofazy stałej (ang. *ultrasound-assisted dispersive micro solid-phase extraction*, USA DMSPE) [H9,H10,H11,H12].

Początki zastosowania dyspersyjnej odmiany ekstrakcji do fazy stałej związane były z zapotrzebowaniem na szybkie, bezrozsączalnikowe i tanie techniki przygotowania próbek, które pozwalałyby na uzyskiwanie miarodajnych wyników analitycznych. W 2003 roku Anastassiades i współpracownicy zaproponowali podczas oznaczania pozostałości pestycydów w owocach i warzywach nową technikę zwaną QuEChERS (ang. *quick, easy, cheap, effective, rugged, safe*), czyli metodykę szybką, prostą, taną, efektywną, odporną i bezpieczną [35]. Polegała ona na ekstrakcji analitów acetonitrylem, a następnie oczyszczeniu ekstraktu z wykorzystaniem dyspersyjnej ekstrakcji do fazy stałej. W innych technikach analitycznych proces oczyszczania próbki, z wykorzystaniem techniki SPE, prowadzony był w kolumnkach ze złożem odpowiedniego sorbentu. W przypadku techniki QuEChERS zastosowano niewielką ilość fazy stałej (25 mg), którą dodawano do 1 mL ekstraktu rozpuszczalnikowego i dyspergowano stosując

mieszanie. Rozwiązanie to umożliwiło zatrzymanie składników matrycy pozostałych w ekstrakcie, z wyłączeniem analitów.

W ostatnich latach zaobserwowałam rosnące zainteresowanie dyspersyjną odmianą ekstrakcji do fazy stałej wykorzystywaną na etapie izolacji i wzbogacania analitów nieorganicznych [36-38]. W układach tych, w celu uzyskania homogenizacji, najczęściej wykorzystuje się klasyczne mieszanie, a na etapie rozdzielania faz odwirowanie lub filtrację. Następnie anality mogą być wymywane za pomocą odpowiedniego rozpuszczalnika lub wraz z fazą stałą poddawane dalszej analizie. Jako fazy stałe coraz częściej stosowane są różnego rodzaju nanomateriały [39] charakteryzujące się znaczną powierzchnią właściwą, dużą pojemnością sorpcyjną i, co najważniejsze w układach dyspersyjnych, pozwalające na wysoki stopień homogenizacji w roztworze próbki. Sorbenty, które znalazły zastosowanie w dyspersyjnej odmianie ekstrakcji do fazy stałej to głównie materiały węglowe (m.in. nanorurki węglowe i grafen), materiały nieorganiczne (m.in. oparte na tlenkach metali) oraz ich modyfikacje [40].

W prowadzonych badaniach zaproponowałam technikę DMSPE, w której dyspersja sorbentu w roztworze próbki wywoływana była jedynie działaniem ultradźwięków. Jako fazy stałe stosowałam nanomateriały: nanocząstki Ag [H9], TiO₂ [H10,H12] oraz ZnO [H11], które nie wymagały czynników kompleksujących analit przed etapem ekstrakcji. Stała faza ekstrahująca (10 - 20 mg, w zależności od sorbentu) dodawana była do roztworu próbki, w której umieszczano końcówkę sondy homogenizatora ultradźwiękowego. W krótkim czasie, wynoszącym w zależności od sorbentu 5 - 30 s, uzyskiwano dyspersję fazy stałej w roztworze. Następnie, próbka wraz z fazą stałą była odwirowywana, a faza wodna usuwana. Ekstrakcja przebiegała bez dodatkowej elucji analitów za pomocą rozpuszczalników organicznych przed etapem oznaczania. Zastosowanie nanocząstek Ag umożliwiło rozpuszczenie fazy stałej zawierającej wyizolowany analit w 7 mol L⁻¹ HNO₃. Pozostałe wykorzystane sorbenty były trudno rozpuszczalne w rozcieńczonych roztworach kwasów, odpowiednich dla stosowanych systemów detekcji, dlatego też zdecydowałam się na zastosowanie techniki dozowania zawiesiny. Po rozdzieleniu faz, do uzyskanej po etapie ekstrakcji fazy stałej, dodawano określone objętości (200 - 500 µL, w zależności od sorbentu) wody lub 1 mol L⁻¹ HNO₃. Następnie, próbki poddawano działaniu ultradźwięków w celu homogenizacji i dalszej analizie z wykorzystaniem spektrometru HR-CS AAS.

Krótką charakterystykę opracowanych metod wykorzystujących techniki dyspersyjnej mikroekstrakcji w układzie ciecz-ciecz oraz dyspersyjnej ekstrakcji do mikrofazy stałej przedstawiono w Tabeli 3. W zestawieniu zawarto również wyniki badań uzyskane dla dyspersyjnej mikroekstrakcji ciecz-ciecz z utworzeniem ekstrahenta *in situ* [H5].

W przypadku oznaczeń jonów miedzi (Cu^{2+}) [H5], jonów rtęci (Hg^{2+}) [H9] oraz germanu [H11] zastosowano detekcję z wykorzystaniem ET AAS; rtęć [H7,H10] oznaczano stosując technikę CV AAS. Do oznaczania fluoru w badanych próbkach [H12] zastosowano technikę absorpcyjnej spektrometrii cząsteczkowej (ang. *molecular absorption spectrometry*, MAS) wykorzystując do tego celu możliwości analityczne spektrometru HR-CS AAS oraz tworzenie cząsteczek diatomowych (CaF) w piecu grafitowym [41].

Wszystkie opracowane metody, opierające się na dyspersyjnej mikroekstrakcji pozwoliły na oznaczenie analitów w próbkach rzeczywistych o złożonym składzie matrycy.

W przypadku rtęci (lub jej form specjacyjnych) [H7,H9,H10] nie wykryto obecności tego pierwiastka w wybranych próbkach rzeczywistych, dlatego też oznaczenia prowadzono po dodaniu analitu do matrycy próbek.

W przypadku oznaczania Cu^{2+} w próbkach wód [H5]: wodociągowej, mineralnej oraz wody z jezior, oznaczone stężenia mieściły się w zakresie 0,02 - 68,80 $\mu\text{g L}^{-1}$, przy czym najwyższe wartości zanotowano dla wody wodociągowej pobieranej z różnych punktów (0,35 - 68,8 $\mu\text{g L}^{-1}$). Obecność miedzi w wodzie przeznaczonej do spożycia związana jest głównie z jakością wody dostarczanej przez daną stację uzdatniania, parametrami wody (m.in. pH, temperatura, twardość), stagnacją oraz stanem sieci wodociągowej dostarczającej wodę. Należy jednak podkreślić, że w żadnym z przypadków nie stwierdzono przekroczeń najwyższego dopuszczalnego stężenia określonego przez Rozporządzenie Ministra Zdrowia (Dz. U. nr 61 poz. 417, 2007 z późn. zm. - obowiązujące w 2013) wynoszącego 2,0 mg L^{-1} .

Oznaczanie germanu [H11] przeprowadziłam w kilku próbkach produktów określanych ostatnio w literaturze jako „super żywność” (ang. *superfood*) [42,43] czyli żywność, która w swoim składzie zawiera wyjątkowo cenne dla organizmu człowieka składniki. Do tej grupy zaliczane są różnorodne naturalne i nieprzetworzone produkty, w odróżnieniu od żywności funkcjonalnej, sztucznie wzbogaconej w wybrane składniki. Pozytywne działanie germanu na organizm człowieka nie jest całkowicie poznane, przypisuje mu się działanie przeciwutleniające oraz zdolność stymulowania funkcji immunologicznych organizmu [44,45]. W badanych produktach spożywczych zawartość analitu była niska i wynosiła dla herbaty 0,4 - 1,0 $\mu\text{g kg}^{-1}$, dla owoców goji 10,4 - 14,7 $\mu\text{g kg}^{-1}$ oraz 7,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ w soku z aloesu.

Tabela 3

Wybrane parametry analityczne opracowanych metod wykorzystujących dyspersyjną mikroekstrakcję w układzie ciecz-ciecz oraz dyspersyjną ekstrakcję do mikrofazy stałej.

Analit	Matryca ^c	Technika mikroekstrakcji/ faza ekstrahująca	EF ^g	RSD ^h %	Odzysk ⁱ %	LOD ^j [µg L ⁻¹]	Lit.
Cu ²⁺	tkanki zwierzęce, gleba, woda	<i>in situ</i> IL DLLME ^d /HMIMNTf ₂	200	3-8	101-107	0,004	[H5]
Hg całkowita (Hg ²⁺ + CH ₃ Hg ⁺) ^a	tkanki zwierzęce, woda	TSIL USA DLLME ^c / (TOMATS)	310 /200	3-8	95-103	0,03 /0,4	[H7]
Hg ²⁺	woda	USA DMSPE ^f / nano-Ag	15	6-11	93-104	0,005	[H9]
Hg ²⁺ /CH ₃ Hg ⁺ ^b	tkanki zwierzęce, włosy ludzkie, woda	USA DMSPE/ nano-TiO ₂	35	4-20	93-119	0,004 ^k	[H10]
Ge	liście herbaty, zioła, owoce goji, aloes, imbir	USA DMSPE/ nano-ZnO	15	4-23	89-102	0,003	[H11]
F	zioła, mąka sojowa, woda	USA DMSPE/ nano-TiO ₂	7	3-15	97-109	0,13	[H12]

^a oznaczenie przeprowadzono oddzielnie dla Hg całkowitej, Hg²⁺ oraz CH₃Hg⁺,

^b analit oznaczany pośrednio,

^c próbki rzeczywiste, materiały odniesienia z certyfikowaną zawartością analitu i/lub materiały odniesienia,

^d dyspersyjna mikroekstrakcja ciecz-ciecz z utworzeniem ekstrahenta (ciecz jonowa) *in situ*, (ang. *in situ synthesis of ionic liquid for dispersive liquid-liquid microextraction*),

^e wspomagana ultradźwiękami dyspersyjna mikroekstrakcja ciecz-ciecz z zadaniową cieczą jonową (ang. *task specific ionic liquid-based ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction*),

^f wspomagana ultradźwiękami dyspersyjna ekstrakcja do mikrofazy stałej (ang. *ultrasound-assisted dispersive micro solid-phase extraction*),

^g współczynnik wzbogacenia (ang. *enrichment factor*),

^h względne odchylenie standardowe dla próbek oraz materiałów odniesienia z certyfikowaną zawartością analitu i/lub materiałów odniesienia,

ⁱ obliczone dla próbek po dodaniu wzorca i/lub dla materiałów odniesienia z certyfikowaną zawartością analitu i/lub materiałów odniesienia,

^j obliczone dla roztworów po rozkładzie próbek stałych,

^k obliczone dla Hg²⁺.

Fluor [H12] oznaczany był z zastosowaniem opracowanej metody w próbkach wody z jeziora, morskiej i wodociągowej, jak również w wybranych ziołach (łopian, krwawnik i skrzyp polny). Pierwiastek ten jest toksyczny dla zdrowia człowieka, jednak w niskich dawkach jest niezbędny dla rozwoju i funkcjonowania ludzkiego organizmu. Dlatego też w profilaktyce fluorowej należy brać pod uwagę ekspozycję organizmu na ten pierwiastek, co związane jest z jego zawartością w wodzie przeznaczony do spożycia, powietrzu, produktach spożywczych, lekach oraz w środkach profilaktycznych. Badana woda pochodziła z Jeziora Nyskiego (województwo opolskie), które zasilane jest między innymi wodami podziemnymi piętra neogeńskiego charakteryzującego się wysoką zawartością fluoru. Oznaczone w tych próbkach stężenia analitu wynosiły od 0,110 mg L⁻¹ do 0,132 mg L⁻¹, natomiast badana woda wodociągowa zawierała od 0,156 mg L⁻¹ do 0,173 mg L⁻¹ fluoru. Były to wartości znacznie poniżej najwyższego dopuszczalnego stężenia ustanowionego przez Rozporządzenie Ministra Zdrowia (Dz. U. 2017, poz. 2294) wynoszącego 1,5 mg L⁻¹ (dla F⁻). W pozostałych badanych próbkach stężenia fluoru wahały się w granicach: 0,146 - 0,319 mg L⁻¹ dla wody morskiej oraz 3,4 - 8,2 mg kg⁻¹ w ziołach.

Podsumowując można stwierdzić, że wszystkie opracowane metody wykorzystujące dyspersyjną mikroekstrakcję pozwalały na uzyskanie zadowalających granic oznaczalności i zastosowanie w analizie próbek spożywczych, środowiskowych i biologicznych (Tabela 3). Układy ciec-ciecz [H5,H7] umożliwiły uzyskanie wyższych wartości współczynników wzbogacenia (ang. *enrichment factor*, EF) jednak etap ekstrakcji przebiegał w relatywnie dłuższym czasie niż to było w przypadku ekstrakcji do mikrofazy stałej [H9,H10,H11,H12].

PODSUMOWANIE OSIĄGNIĘCIA NAUKOWEGO WRAZ ZE WSKAZANIEM ELEMENTÓW NOWOŚCI

Zaprezentowane wyniki badań wskazują na duże możliwości analityczne nowych rozwiązań wykorzystujących promieniowanie ultrafioletowe, ultradźwięki i nowe fazy ekstrahujące na etapie przygotowania próbek z uwzględnieniem technik generowania lotnych form pierwiastków, jak również wybranych technik izolacji i wzbogacania analitów nieorganicznych.

Rezultatem moich prac nad generowaniem lotnych form pierwiastków była nowa technika generowania łącząca działanie promieniowania ultrafioletowego i ultradźwięków [H1,H2,H3,H4] umożliwiająca analizę próbek charakteryzujących się złożonym składem matrycy. Rozwiązanie to pozwoliło na wprowadzenie do systemu detekcji lotnych form pierwiastków bez użycia klasycznych, chemicznych reduktorów (NaBH₄, SnCl₂), a nowatorskie zastosowanie ultradźwięków

znacznie przyspieszyło przebieg tego etapu analizy w porównaniu z wcześniejszymi doniesieniami. Transport par wspomagany ultradźwiękami jak i działanie promieniowania ultrafioletowego na próbkę zawierającą niskocząsteczkowy kwas organiczny przyczyniły się do uzyskania miarodajnych wyników analiz.

Przeprowadzone przeze mnie badania wskazują zarazem na szerokie możliwości łączenia fotochemicznego generowania lotnych form pierwiastków z nowymi technikami wstępnego przygotowania próbki: rozkładem wspomaganym ultradźwiękami [H1], mikroekstrakcją z zastosowaniem cieczy jonowych [H4,H6] i nanomateriałów [H3] jako fazy ekstrahujących. Przedstawione z tego zakresu prace były pierwszymi doniesieniami literaturowymi opisującymi metodyki zwiększenia analitycznych możliwości fotochemicznego generowania par, wspomaganego ultradźwiękami, poprzez zastosowanie wybranych technik wstępnego przygotowania próbek.

Oprócz rozwiązań dotyczących fotochemicznego generowania lotnych form pierwiastków zaproponowałam szereg układów dyspersyjnej mikroekstrakcji wykorzystujących wybrane cieczy jonowe [H5,H6,H7] oraz nanomateriały [H9,H10,H11,H12] jako fazy ekstrahujące. W układach tych, podczas wprowadzania analitów do detektora, zastosowano klasyczną odmianę generowania par [H6,H7], dozowanie próbek ciekłych [H5,H9] lub zawiesin [H10,H11,H12]. Dyspersję fazy ekstrahującej w roztworze próbek uzyskiwałam na drodze reakcji *in situ* [H5,H6] lub poprzez działanie ultradźwięków [H7,H9,H10,H11,H12]. Oba te rozwiązania w połączeniu z możliwościami analitycznymi zastosowanych faz ekstrahujących umożliwiły ograniczenie zużycia stosowanych do tej pory organicznych rozpuszczalników dyspergujących, jednocześnie znacznie przyspieszając proces wzbogacania/izolacji analitów. Przedstawione publikacje, dotyczące układów dyspersyjnej mikroekstrakcji, były jednymi z pierwszych doniesień ukazujących zastosowanie ciekłych w temperaturze pokojowej cieczy jonowych oraz nowych sorbentów takich jak: nanoczątki Ag, ZnO i TiO₂ w nieorganicznej analizie śladowej.

Prowadzone badania [H1-H12] koncentrowały się na opracowaniu i zastosowaniu nowych rozwiązań metodycznych dających możliwość przyspieszenia przebiegu etapu przygotowania próbki poprzez zastosowanie czynników takich jak ultradźwięki czy promieniowanie ultrafioletowe. Zaprezentowałam możliwości wyeliminowania lub ograniczenia ilości stosowanych odczynników i rozpuszczalników proponując nowe, bardziej „zielone” fazy ekstrahujące. Dzięki takim rozwiązaniom stosowane układy dyspersyjnej mikroekstrakcji cieczy-ciecz i ekstrakcji do mikrofazy stałej przebiegały z użyciem małych objętości/mas (8 - 30 μ L / 10 - 20 mg) ekstrahentów/sorbentów i znacznie zbliżyły się do idei zielonej chemii analitycznej. Rezultatem zaprezentowanych przeze mnie prac [H1-H12], stanowiących osiągnięcie naukowe, jest poszerzenie wiedzy w zakresie

analitikę chemiczną, w szczególności w metodyce przygotowania próbek, jak również praktycznego zastosowania opracowanych technik w analizie wody, tkanek zwierzęcych oraz próbek spożywczych i środowiskowych.

LITERATURA

- [1] M. Tobiszewski, A. Mechlińska, B. Zygmunt, J. Namieśnik, Green analytical chemistry in sample preparation for determination of trace organic pollutants, *Trends Anal. Chem.* 28 (2009) 943-951.
- [2] M. de la Guardia, J. Ruzicka, Guest editorial. Towards environmentally conscientious analytical chemistry through miniaturization, containment and reagent replacement, *Analyst* 120 (1995) 17N-17N.
- [3] M. de la Guardia, K.D. Khalaf, B.A. Hasan, A. Morales-Rubio, V. Carbonell, In-line, titanium dioxide-catalysed, ultraviolet mineralization of toxic aromatic compounds in the waste stream from a flow injection-based resorcinol analyser, *Analyst* 120 (1995) 231-235.
- [4] P.T. Anastas, Green chemistry and the role of analytical methodology development, *Crit. Rev. Anal. Chem.* 29 (1999) 167-175.
- [5] P.T. Anastas, J.C. Warner, *Green chemistry: theory and practice*, Oxford University Press, Nowy Jork, 1998.
- [6] J. Namieśnik, Pro-ecological education, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 6 (1999) 243-244.
- [7] 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.
- [8] A. Spietelun, Ł. Marcinkowski, M. Guardia, J. Namieśnik, Green aspects, developments and perspectives of liquid phase microextraction techniques, *Talanta* 119 (2014) 34-45.
- [9] F. Pena-Pereira, I. Lavilla, C. Bendicho, Liquid-phase microextraction techniques within the framework of green chemistry, *Trends Anal. Chem.* 29 (2010) 617-628.
- [10] D.L. Rocha, A.D. Batista, F.R.P. Rocha, G.L. Donati, J.A. Nóbrega, Greening sample preparation in inorganic analysis, *Trends Anal. Chem.* 45 (2013) 79-92.
- [11] A. Gałuszka, P. Konieczka, Z.M. Migaszewski, J. Namieśnik, Analytical Eco-Scale for assessing the greenness of analytical procedures, *Trends Anal. Chem.* 37 (2012) 61-72.
- [12] X. Guo, R.E. Sturgeon, Z. Mester, G.J. Gardner, UV vapor generation for determination of selenium by heated quartz tube atomic absorption spectrometry, *Anal. Chem.* 75 (2003) 2092-2099.

- [13] X. Guo, R.E. Sturgeon, Z. Mester, G.J. Gardner, Vapor generation by UV irradiation for sample introduction with atomic spectrometry, *Anal. Chem.* 76 (2004) 2401-2405.
- [14] R.F. Bendl, J.T. Madden, A.L. Regan, N. Fitzgerald, Mercury determination by cold vapor atomic absorption spectrometry utilizing UV photoreduction, *Talanta* 68 (2006) 1366-1370.
- [15] H. Su, Y. He, F. Kong, W. Fang and R. Liu, Photodissociation of formic acid, *J. Chem. Phys.* 113 (2000) 1891-1897.
- [16] Y. He, X. Hou, Ch. Zheng, R.E. Sturgeon, Critical evaluation of the application of photochemical vapor generation in analytical atomic spectrometry, *Anal Bioanal. Chem.* 388 (2007) 769-774.
- [17] Ch. Zheng, Y. Li, Yihua He, Q. Ma, X. Hou, Photo-induced chemical vapor generation with formic acid for ultrasensitive atomic fluorescence spectrometric determination of mercury: potential application to mercury speciation in water, *J. Anal. At. Spectrom.* 20 (2005) 766-750.
- [18] R.E. Sturgeon, P. Grinberg, Some speculations on the mechanisms of photochemical vapor generation, *J. Anal. At. Spectrom.* 27 (2012) 222-231.
- [19] R.E. Sturgeon, Photochemical vapor generation: a radical approach to analyte introduction for atomic spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 32 (2017) 2319-2340.
- [20] S.R. Langford, A.D. Batten, M. Kono, M.N.R. Ashfold, Near-UV photodissociation dynamics of formic acid, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 93(21) (1997) 3757-3764.
- [21] S. Gil, I. Lavilla, C. Bendicho, Ultrasound-promoted cold vapor generation in the presence of formic acid for determination of mercury by atomic absorption spectrometry, *Anal. Chem.* 78 (2006) 6260-6264.
- [22] J.F. Liu, N. Li, G.B. Jiang, J.M. Liu, J.Å. Jönsson, M.J. Wen, Disposable ionic liquid coating for headspace solid-phase microextraction of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes in paints followed by gas chromatography-flame ionization detection, *J. Chromatogr. A* 1066 (2005) 27-32.
- [23] Y.N. Hsieh, P.C. Huang, W. Sun, T.J. Whang, C.Y. Hsu, H.H. Huang, C.H. Kuei, Nafion membrane-supported ionic liquid-solid phase microextraction for analyzing ultra trace PAHs in water samples, *Anal. Chim. Acta* 557 (2006) 321-328.
- [24] A.E. Visser, R.P. Swatlowksi, R.M. Reichert, R. Mayton, S. Sheff, A. Wierzbicki, J.H. Davis, R.D. Rogers, Task-specific ionic liquids incorporating novel cations for the coordination and extraction of Hg^{2+} and Cd^{2+} : synthesis, characterization, and extraction studies, *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 2523-2529.
- [25] A.E. Visser, R.P. Swatlowksi, R.M. Reichert, R. Mayton, S. Sheff, A. Wierzbicki, J.H. Davis, R.D. Rogers, Task-specific ionic liquids for the extraction of metal ions from aqueous solutions, *Chem. Commun.* (2001) 135-136.
- [26] J.H. Davis Jr., Task-specific ionic liquids, *Chem. Lett.* 33 (2004) 1072-1077.
- [27] M.J. Earle, K.R. Seddon, Ionic liquids. Green solvents for the future, *Pure Appl. Chem.* 72 (2000) 1391-1398.

- [28] B. Kudłak, K. Owczarek, J. Namieśnik, Selected issues related to the toxicity of ionic liquids and deep eutectic solvents-a review, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22 (2015) 11975-11992.
- [29] 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.
- [30] Q. Zhou, H. Bai, G. Xie, J. Xiao, Trace determination of organophosphorus pesticides in environmental samples by temperature-controlled ionic liquid dispersive liquid-phase microextraction, *J. Chromatogr. A* 1188 (2008) 148-153.
- [31] Ch. Zhang, Y. Li, X.-Y. Cui, Y. Jiang, X.-P. Yan, Room temperature ionic liquids enhanced chemical vapor generation of copper, silver and gold following reduction in acidified aqueous solution with KBH_4 for atomic fluorescence spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 23 (2008) 1372-1377.
- [32] Ch. Zhang, Y. Li, P. Wu, Y. Jiang, Q. Liu, X.-P. Yan, Effects of room-temperature ionic liquids on the chemical vapor generation of gold: Mechanism and analytical application, *Anal. Chim. Acta* 650 (2009) 59-64.
- [33] Y.-L. Feng, R.E. Sturgeon, J.W. Lama, A. D'Ulivo, Insights into the mechanism of chemical vapor generation of transition and noble metals, *J. Anal. At. Spectrom.* 20 (2005) 255-265.
- [34] K.-J. Huang, H. Wang, M. Ma, M.-L. Sha, H.-S. Zhang, Ultrasound-assisted liquid-phase microextraction and high-performance liquid chromatographic determination of nitric oxide produced in PC12 cells using 1,3,5,7-tetramethyl-2,6-dicarbethoxy-8-(3',4'-diaminophenyl)-difluoroboradiaza-*s*-indacene, *J. Chromatogr. A* 1103 (2006) 193-201.
- [35] M. Anastassiades, S. Lehotay, D. Stajnbaher, F. Schenck, Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and „dispersive solid-phase extraction” for the determination of pesticide residues in produce, *J. AOAC Int.* 86 (2003) 412-431.
- [36] R. Skorek, E. Turek, B. Zawisza, E. Margu, I. Queralt, M. Stempin, P. Kucharski, R. Sitko, Determination of selenium by X-ray fluorescence spectrometry using dispersive solid-phase microextraction with multiwalled carbon nanotubes as solid sorbent, *J. Anal. At. Spectrom.* 27 (2012) 1688-1693.
- [37] B. Zawisza, R. Skorek, G. Stankiewicz, R. Sitko, Carbon nanotubes as a solid sorbent for the preconcentration of Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn and Pb prior to wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry, *Talanta* 99 (2012) 918-923.
- [38] K. Kocot, B. Zawisza, E. Margu, I. Queralt, M. Hidalgo, R. Sitko, Dispersive micro solid-phase extraction using multiwalled carbon nanotubes combined with portable total-reflection X-ray fluorescence spectrometry for the determination of trace amounts of Pb and Cd in water samples, *J. Anal. At. Spectrom.* 28 (2013) 736-742.
- [39] K. Pyrzyńska, Use of nanomaterials in sample preparation, *Trends Anal. Chem.* 43 (2013) 100-108.
- [40] T. Khezeli, A. Daneshfar, Development of dispersive micro-solid phase extraction based on micro and nano sorbents, *Trends Anal. Chem.* 89 (2017) 99-118.

- [41] B. Welz, H. Becker-Ross, S. Florek, U. Heitmann, High-resolution continuum source AAS: the better way to do atomic absorption spectrometry, Wiley VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2005.
- [42] E.J. Llorent-Martínez, M.L. Fernández-de Córdoba, P. Ortega-Barrales, A. Ruiz-Medina, Characterization and comparison of the chemical composition of exotic superfoods, *Microchem. J.* 110 (2013) 444-451.
- [43] A. Roidaki, E. Kollia, E. Panagopoulou, A. Chiou, T. Varzakas, P. Markaki, C. Proestos, Super foods and super herbs: antioxidant and antifungal activity, *Curr. Res. Nutr. Food Sci.* 4 (2016) 138-145 (Special issue: 1st International Multidisciplinary Conference on Nutraceuticals and Functional Foods).
- [44] H. Aso, F. Suzuki, T. Yamaguchi, Y. Hayashi, T. Ebina, N. Ishida, Induction of interferon and activation of NK cells and macrophages in mice by oral administration of Ge-an organic germanium compound, *Microbiol. Immunol.* 29 (1985) 65-74.
- [45] M.A. Choudhary, M. Mazhar, S. Ali, X. Song, G. Eng, Synthesis, characterization and biological activity of dimethyltin dicarboxylates containing germanium, *Metal-Based Drugs* 8 (2002) 275-281.

3. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

Moja praca naukowa, przebiegająca poza głównym nurtem dotyczącym tematu wniosku habilitacyjnego, związana była między innymi z technikami przygotowania próbek analitycznych w absorpcyjnej spektrometrii atomowej. Przedmiotem tych prac było jednoczesne wykorzystanie promieniowania mikrofalowego i ultrafioletowego oraz zastosowanie czynników wspomagających takich jak: TiO_2 , O_2 i O_3 [D13,D26]. Prowadziłam również badania nad wykorzystaniem kilku katalizatorów takich jak TiO_2 , Ag-TiO_2 oraz ZnO w fotochemicznym generowaniu zimnych par rtęci przy udziale ultradźwięków [D15]. Poza tym, wykorzystywałam klasyczne układy chemicznego generowania lotnych form pierwiastków: zimnych par rtęci [D14,D27,D28] oraz kadmu [D29].

Moje zainteresowania naukowe nie ograniczały się jedynie do zagadnień związanych z etapem przygotowania próbek analitycznych. Zrealizowałam liczne projekty dotyczące wykorzystania techniki absorpcyjnej spektrometrii atomowej w analizie różnego typu materiałów budowlanych i produktów spożywczych, jak również weryfikacji ich jakości na podstawie uzyskanych wyników.

We współpracy z dr hab. inż. Anną Gliszczyńską-Świątło, prof. nadzw. UEP z Katedry Technologii i Analizy Instrumentalnej Uniwersytetu Ekonomicznego w Poznaniu prowadziłam oznaczenia zawartości selenu w produktach spożywczych [D17]. Współpraca ta dotyczyła

żywności bezglutenowej, która cieszy się obecnie dużym zainteresowaniem. Jej popularność wiąże się głównie ze zwiększającą się ilością osób, u których zdiagnozowano celiakię, jak również przekonaniem, że wykluczanie glutenu z diety jest jednym ze sposobów redukcji masy ciała. Badania dotyczyły oznaczania selenu w zbożowych produktach spożywczych m.in. pieczywie, mąkach, mieszankach do wypieków, płatkach i przekąskach. Na podstawie wyników przeanalizowano różnice w zawartości analitu w dwóch grupach żywności bezglutenowej, tj. nowych produktach opartych na owsie oraz tradycyjnie spożywanych, wyprodukowanych z ryżu i kukurydzy.

Obok żywności bezglutenowej badałam również zawartości wybranych metali w produktach, którym przypisywana jest aktywność przeciwrodnikowa [D19,D20]. Ten cykl badań związany był ze współpracą z dr inż. Magdaleną Jeszka-Skowron z Instytutu Chemii i Elektrochemii Technicznej Politechniki Poznańskiej oraz z prof. Maria Paz De Peña z *Universidad de Navarra* (Hiszpania). Analizie poddano szereg próbek wybranych gatunków kaw [D19] oraz suszonych owoców (rodzynki, żurawina, owoce goji) [D20]. Celem moich badań było określenie zawartości Cd, Cu, Mn, Pb i Se w naparach kawy i jej ziarnach oraz Cd, Cu, Ge, Mn, Ni, Pb i Se w suszonych owocach oraz ich powiązanie z właściwościami przeciwrodnikowymi tych produktów spożywczych.

Oprócz badania powiązań pomiędzy właściwościami przeciwrodnikowymi i zawartością metali moje zainteresowania naukowe związane były także z opracowaniem metodyki oceny skażenia mikrobiologicznego produktów spożywczych takich jak wyroby zbożowe [D18], kawa [D22] i suszone owoce [D20]. Próbkami badane były pod względem obecności w nich grzybów, co istotnie wpływa na przydatność do spożycia, gdyż jest związane ze skażeniem pożywienia mykotoksynami. W pracach, których jestem współautorką oznaczano ergosterol, który jest jednym z ważniejszych steroli wytwarzanych przez większość grzybów, a jego stężenie w próbce jest często stosowane jako chemiczny wskaźnik ich obecności. Temat ten realizowany był we współpracy z dr hab. inż. Agnieszką Zgoła-Grześkowiak z Instytutu Chemii i Elektrochemii Technicznej Politechniki Poznańskiej oraz dr hab. Agnieszką Waśkiewicz z Wydziału Technologii Drewna Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu.

Prace związane z biologiczną korozją materiałów budowlanych prowadziłam we współpracy z dr hab. inż. Aldoną Łowińską-Kluge, prof. nadzw. z Instytutu Konstrukcji Budowlanych Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska Politechniki Poznańskiej [D16,D21]. W badaniach określano obecność grzybów na podstawie oznaczeń zawartości ergosterolu w wybranych próbkach materiałów takich jak: cegła, gips, beton i granit. Wybrano popularne materiały stosowane w budownictwie, narażone na działanie czynników zewnętrznych i wewnętrznych, a co za tym idzie

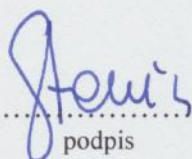
na szkodliwe działanie grzybów. Obecność na ich powierzchni grzybów wiąże się z jakością tych materiałów oraz trwałością wznoszonych obiektów budowlanych, jak również wpływa na zdrowie ludzi w nich przebywających.

Obecnie kontynuuję badania nad wykorzystaniem dyspersyjnej mikroekstrakcji ciecz-ciecz do oznaczania metali [D23,D25] oraz prowadzę badania nad zastosowaniem nowych sorbentów w dyspersyjnej mikroekstrakcji do mikrofazy stałej [D24].

Obok badań stanowiących treść publikacji naukowych, brałam udział w licznych badaniach międzylaboratoryjnych, krajowych i międzynarodowych, wykonywanych pod kierunkiem prof. dra hab. Henryka Matusiewicza. Stosując techniki absorpcyjnej spektrometrii atomowej i optycznej emisyjnej spektrometrii z plazmą sprzężoną indukcyjnie (ICP OES) oznaczyłam śladowe ilości pierwiastków w materiałach charakteryzujących się złożonym składem matrycy. Badania prowadzone były między innymi dla:

- *Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM):*
IMEP-19 *Trace Elements in Rice* (2002); IMEP-20 *Trace Elements in Tuna Fish* (2003),
- *International Atomic Energy Agency (IAEA):*
IAEA-436 *Trace Elements and Methylmercury in Tuna Fish Flesh Homogenate (Intercomparison Exercise, 2004)*; *Worldwide Intercomparison on Trace Element Concentrations in IAEA-158 Marine Sediment* (2007); IAEA-452 *Trace Elements in Scallop Tissue (Intercomparison Exercise, 2008)*,
- *Institute of Nuclear Chemistry and Technology (Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, ICHTJ):*
Badania biegłości laboratoriów ROŚLINY 1 (2003), ROŚLINY 2 (2004) i ROŚLINY 3 (2004); Badania międzylaboratoryjne: oznaczanie pierwiastków śladowych w przyszłych nowych materiałach odniesienia: *Oriental Basma Tobacco Leaves* INCT-OBTL-5 oraz *Polish Virginia Tobacco Leaves* INCT-PVTL-6 (2008).

Pełna lista publikacji (ze wskazaniem moich udziałów), komunikatów oraz konferencji wraz z moim dorobkiem dydaktyczno-organizacyjnym została przedstawiona w **Załączniku nr 5** (Wykaz opublikowanych prac naukowych oraz informacja o osiągnięciach dydaktycznych, współpracy naukowej i popularyzacji nauki).


.....
podpis

Ewa Staniszk