

Prof. dr hab.  
PIOTR STEPNOWSKI

Gdańsk, dnia 29 grudnia 2018 roku

Ocena dorobku naukowego dr inż. Ewy Stanisz

ze szczególnym uwzględnieniem osiągnięcia naukowego opisanego w cyklu prac stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego pt. „Nowoczesne techniki wzbogacania pierwiastków i generowania ich lotnych form w absorpcyjnej spektrometrii atomowej”

Dr inż. Ewa Stanisz jest absolwentką Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej. W 2006 roku obroniła na tym Wydziale rozprawę doktorską pt. „Optymalizacja metod rozkładu próbek analitycznych na mokro w analizie śladów”, którą wykonała pod kierunkiem Pana prof. dr hab. Henryka Matusiewicza. Od 2008 roku zatrudniona jest na stanowisku adiunkta w Instytucie Chemii i Elektrochemii Technicznej Politechniki Poznańskiej.

Dr inż. Ewa Stanisz opublikowała 25 oryginalnych prac naukowych w czasopismach znajdujących się w bazie *Journal Citation Reports (JCR)*, 4 prace w czasopismach spoza tej bazy, a także wygłosiła 8 referatów na konferencjach krajowych. Jej prace cytowane były 272 krotnie, a aktualny indeks Hirscha wynosi 11. Ponieważ większa część cyklu ukazała się w przeciągu ostatnich 4 lat należy uznać, że liczba cytowań świadczy o bardzo dobrym rezonansie wyników badań kandydatki w światowym obiegu informacji naukowej.

Cykl prac stanowiący podstawę postępowania habilitacyjnego pod tytułem „Nowoczesne techniki wzbogacania pierwiastków i generowania ich lotnych form w absorpcyjnej spektrometrii atomowej” składa się z 11 publikacji oryginalnych i 1 pracy przeglądowej, wszystkie opublikowane w czasopismach znajdujących się w bazie *JCR*. Większość z nich to periodyki o wysokiej renomie światowej, wśród których najważniejsze to: *Analytical and Bioanalytical Chemistry* (IF=3,3), *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* (IF=3,6), *Talanta* (IF=4,2) czy *Trends in Analytical Chemistry* (IF=7,0). Oznacza to także, że przedstawiony do oceny cykl prac przeszedł już rygorystyczny proces recenzji na etapie wydawniczym, przynajmniej z udziałem dwóch, a w niektórych czasopismach nawet trzech recenzentów. Łączny współczynnik oddziaływania IF tych prac z roku opublikowania wynosi 43,4 co daje wysoką, uśrednioną wartość IF na pracę, ok. 3,6.

Wspólnym mianownikiem wyników badań zawartych w przedstawionym cyklu habilitacyjnym było opracowanie i zastosowanie nowych rozwiązań na etapie przygotowania próbek analitycznych do oznaczeń wybranych pierwiastków techniką absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA). Osiągnięcie można jednak podzielić na dwa zasadnicze obszary. Pierwszy dotyczy prób wykorzystania energii ultradźwięków oraz promieniowania nadfioletowego podczas generowania lotnych form pierwiastków oznaczanych techniką ASA. Z kolei drugi obejmuje opracowanie szeregu układów dyspersyjnej mikroekstrakcji wykorzystujących wybrane cieczy jonowe oraz nanomateriały jako fazy ekstrahujące. Oprócz zasadniczego celu użytkowego prowadzonych przez habilitantkę badań, każdorazowo postuluje ona potrzebę wdrażania rozwiązań tzw. „zielonej chemii analitycznej” poprzez ograniczenie zużycia odczynników, w tym eliminację substancji toksycznych, czy zapobieganie powstaniu odpadów i emisji. Powstaje jednak pytanie w jakim faktycznie stopniu nowe procedury (również te zaproponowane przez kandydatkę) stają się bardziej prośrodowiskowe w wyniku takich zabiegów. Czy faktycznie wykorzystanie toksycznych i bioakumulatywnych amoniowych lub imidazoliowych cieczy jonowych czyni je proekologicznymi? Czy zamiana reduktorów chemicznych na kosztowne energetycznie naświetlanie nadfioletem przy generacji ultrareaktywnych rodników powoduje, iż

stają się one bardziej „zielone”? Ocena ta wydaje się dość trudna, a jednoznaczne przypisanie proekologicznych cech nowym procesom jest z pewnością przedwczesne. Nie to jednak winno być przedmiotem oceny. Z mojego punktu widzenia istotnym jest faktyczna użyteczność opracowanych metod oraz poziom naukowy założeń badawczych i interpretacji wyników. Z tego punktu widzenia należy uznać, że przedstawiony do oceny cykl publikacji jest bardzo wartościowy, dostarczając szereg nowych rozwiązań w zakresie alternatywnych metod przygotowania próbek do analizy z użyciem ASA w różnych matrycach.

Praca oznaczona jako [H1] została wykonana we współpracy z zespołem prof. Bendicho z Uniwersytetu w Vigo, gdzie habilitantka odbyła 1-miesięczny staż naukowy. Obejmuje ona wyniki badań nad redukcją rtęci przy udziale promieniowania nadfioletowego i wykorzystaniu energii ultradźwięków, w założeniu mającej ułatwić transport par zredukowanego analitu do detektora. Badania prowadzono w specjalnie do tego celu zaprojektowanym reaktorze okresowym, umożliwiającym sekwencyjne oddziaływanie na próbkę energii UV i ultradźwięków. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono zwiększenie efektywności transportu produktów gazowych z cieczy do fazy nadpowierzchniowej oraz zwiększenie stężenia analitu w fazie gazowej. Zaobserwowano także zdecydowane skrócenie niezbędnego czasu naświetlania próbki zarówno w przypadku oznaczeń Hg(II) jaki i metylortęci. W badaniach zaproponowano także dodatkowe zastosowanie kwasu mrówkowego nie tylko do wspomaganie fotoredukcji, ale również jednoczesnego roztwarzania próbek tkanek zwierzęcych, w których oznaczano Hg. Uzyskane granice oznaczalności były na zadowalającym poziomie 0,06 µg/g. W mojej ocenie w pracy zdecydowanie zabrakło dyskusji nad samym mechanizmem obserwowanych procesów oraz wynikających z niego możliwości dalszej optymalizacji analitycznej.

Za bardzo ciekawą uważam publikację [H2], w której habilitantka wspólnie ze swoim promotorem podjęła udaną próbę dodatkowego zastosowania tlenu pod zwiększonym ciśnieniem podczas fotochemicznego generowania par rtęci. Wprowadzenie tlenu pod wysokim ciśnieniem do reaktora mikrofalowego doprowadziło do zwiększenia udziału reaktywnych form tlenu w układzie, co przełożyło się na znaczące podniesienie efektywności rozkładu próbki. Opracowaną metodę optymalizowano pod kątem czasu naświetlania, udziału kwasu organicznego, składu mieszaniny reakcyjnej ( $\text{HNO}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$ ), objętości próbki, czasu sonikacji w końcu natężenia przepływu sprężonego powietrza. Użyteczność opracowanej metody potwierdzono wysoką zgodnością oznaczeń wybranych certyfikowanych materiałów odniesienia. Zarówno zaproponowane rozwiązanie techniczne (budowa reaktora) jak i przeprowadzone badania podstawowe dają dobre podwaliny dla ochrony patentowej tej techniki, do czego gorąco habilitantkę i przedsiębiorstwo ERTEC (wykonawca reaktora) zachęcam.

Za równie interesującą należy uznać pracę oznaczoną jako [H3], dotyczącą opracowania kompleksowej metody przygotowania wodnych próbek do oznaczania kadmu. Metoda polegała na połączeniu ekstrakcji do fazy stałej opartej o sorbent składający się z wielościennych nanorurek węglowych z przepływowym generatorem lotnych form kadmu, przy udziale promieniowania nadfioletowego i kwasu propionowego. Tak wydzielone lotne pary kadmu kierowane były w strumieniu gazu nośnego do atomizera ASA. Zastosowanie SPE pozwoliło na obniżenie granic wykrywalności i wskazało na możliwość łączenia na etapie przygotowania próbki ekstrakcji do fazy stałej i fotochemicznego generowania lotnych form kadmu. Użyteczność metody zweryfikowano analizując zaszczerpione próbki różnych naturalnych matryc wodnych. W publikacji zdecydowanie zabrakło porównania uzyskanych wyników z innymi, dostępnymi w literaturze technikami przygotowania próbek ciekłych w oznaczaniu Cd. Użyte w pracy sformułowania „zadowalające, proste, tanie” mają niewielkie znaczenie bez odniesienia się do danych walidacyjnych innych metod.

Publikacja [H4] przedstawia pionierskie wyniki badań nad zastosowaniem mikroekstrakcji rtęci do fazy stacjonarnej z wykorzystaniem włókien politetrafluoroetylenowych impregnowanych tiosalicylanem metylotrioktyloamoniowym – komersyjnie dostępną cieczą jonową zaprojektowaną (tzw. zadaniową) do selektywnej ekstrakcji metali. Opracowany układ zastosowany był do wyodrębniania i wzbogacania rtęci z próbek gleby, wcześniej roztworzonej w systemie mikrofalowym, a sama mikroekstrakcja prowadzona była do fazy stacjonarnej poprzez bezpośrednie zanurzenie w roztworze próbki. Jest to z pewnością jedna z pierwszych prac wykorzystująca tak zmodyfikowaną technikę SPME do oznaczeń Hg techniką zimnych par. Opracowaną technikę z powodzeniem zastosowano do analizy próbek rzeczywistych gleb skażonych metalami

ciężkimi.

Wykorzystanie cieczy jonowych w technikach przygotowania próbek to zagadnienie relatywnie nowe, otwierające olbrzymie możliwości badawcze ze względu na różnorodność tej grupy związków, w której poprzez właściwy dobór kationu i anionu można zaprojektować „na miarę” pożądane właściwości fizykochemiczne. Warto jest zatem podjąć badania porównania wielu strukturalnie różnych układów jonowych, w celu osiągnięcia jak najwyższej selektywności oraz próby wyprowadzenia zależności struktura cieczy jonowej – efektywność ekstrakcyjna analitu. Jest to wciąż obszar badawczy, który można, a wręcz należy zagospodarować do czego również habilitantkę namawiam.

Za cenną pracę cyklu należy uznać publikację oznaczoną jako [H5], która przedstawia oryginalne podejście do zastosowania cieczy jonowych w dyspersyjnej mikroekstrakcji jonów miedzi z utworzeniem ciekło-jonowej fazy ekstrahującej *in situ* w roztworze próbki. W tym przypadku prowadzono reakcję chlorku 1-heksylo-3-metyloimidazoliowego z bis[(trifluorometano)sulfonylo]imidkiem litu prowadzącej do powstania bis[(trifluorometano)sulfonylo]imidku 1-heksylo-3-metyloimidazoliowego. Umożliwiło to uzyskanie dyspersji czynnika ekstrahującego w całej objętości próbki bez zastosowania dodatkowego czynnika dyspergującego, jak to ma miejsce w typowych układach dyspersyjnej mikroekstrakcji. Po odwirowaniu fazy wodnej, faza cieczy jonowej z miedzią skompleksowaną dietyloditiokarbaminianem sodu mieszana była z etanolem (obniżenie gęstości) i wprowadzana była do atomizera. Metoda poddana została optymalizacji a końcowe, przyjęte warunki pracy pozwoliły na otrzymanie znakomitych (o 2-3 rzędy wielkości niższe) granic oznaczalności w próbkach rzeczywistych w porównaniu z dotychczas opublikowanymi metodami.

Kontynuacja tych badań zaprezentowana została w pracy [H6] gdzie kandydatka połączyła technikę utworzenia fazy ciekło-jonowej *in situ* w dyspersyjnej mikroekstrakcji miedzi z generowaniem jej lotnych form w układzie z  $\text{NaBH}_4$  i naświetlaniem promieniowaniem nadfioletowym. W toku badań zaobserwowano, iż ciecz jonowa pełni nie tylko rolę ekstrahenta, ale też czynnika zwiększającego efektywność generowania par. W pracy podjęto także próbę wyjaśnienia tego mechanizmu w kontekście zwiększenia trwałości produktów reakcji w obecności cieczy jonowej, a także wpływu różnic strukturalnych kationów i anionów wchodzących w skład badanych cieczy.

Z kolei publikacja oznaczona jako [H7] przedstawia wyniki badań nad zastosowaniem tiosalicylanu metylotrioktyloamoniowego w dyspersyjnej mikroekstrakcji ciecz-ciecz rtęci ( $\text{Hg}^{2+}$  i  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ) wspomaganą ultradźwiękami. W pracy przeprowadzono dobór właściwych warunków eksperymentalnych (pH, objętości fazy odbierającej, czas sonikacji, chłodzenia i wirowania). Zoptymalizowaną metodę z powodzeniem zastosowano do oznaczeń Hg w w próbkach tkanek zwierzęcych i w wodach naturalnych. Za ważną część tej publikacji uważam uwzględnienie w badaniach wpływu potencjalnych interferentów (9 jonów metali o wysokim potencjale koesktrakcji z Hg), co często jest pomijane w optymalizacji nowo opracowywanych metod przygotowania próbek do analizy.

Kolejna praca cyklu [H8] to przegląd literatury na temat zastosowania zdyspergowanej fazy cieczy jonowej (rozpuszczalnikiem, temperaturą czy ultradźwiękami) jako ekstrahenta w technikach mikroekstrakcyjnych (dyspersyjnej typu ciecz-ciecz, do pojedynczej kropli, poprzez membranę do fazy ciekłej). To z pewnością ważna i cenna pozycja w dorobku habilitantki o wysokim potencjale cytowalności. Mam jednak wątpliwości czy powinna się stać częścią cyklu, który ze swej natury powinien prezentować prace oryginalne, czy raczej być włączona do pozostałego dorobku naukowego, bez większego uszczerbku dla samego osiągnięcia habilitacyjnego.

Praca [H9] została opublikowana jako krótka notatka techniczna (*technical note*) i przedstawia koncepcję dyspersyjnej ekstrakcji do mikrofazy nanocząstek srebra wspomaganą ultradźwiękami w analizie rtęci w próbkach wodnych. Jest to bardzo obiecujące założenie dla technik bezrozpuszczalnikowych i wydaje się, że przedstawione wstępne badania są bardzo obiecujące, warte rozwinięcia w kolejnych pracach.

Tę samą technikę, ale przy zastosowaniu różnych faz stałych zastosowano w kolejnych trzech pracach cyklu, gdzie wykorzystywano nanocząstki  $\text{TiO}_2$  i  $\text{ZnO}$  do oznaczeń odpowiednio rtęci [H10], germanu [H11] i fluoru [H12]. To bardzo dojrzałe i dobrze napisane publikacje, gdzie widać coraz wyższą specjalizację autorki w

uprawianym obszarze badań. Użyteczność metod sprawdzono dla wielu różnych matryc a parametry analityczne są prawdziwie konkurencyjne i warte dalszego doskonalenia. Nie ma też wątpliwości, że prace nt. układów dyspersyjnej mikroekstrakcji z użyciem nanocząstek jako nowych sorbentów, podobnie jak w przypadku zastosowania cieczy jonowych są nowatorskie i wnoszą istotny wkład w obszar przygotowania próbek do analizy metali.

Większość z dokonań dr inż. Stanisza przedstawionych w cyklu prac stanowiących osiągnięcie naukowe oceniam bardzo wysoko. Na podstawie oświadczeń współautorów można stwierdzić, że habilitantka wykonywała zasadniczą część prac eksperymentalnych, a także miała istotny udział w formułowaniu koncepcji badań.

Wśród pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych habilitantki można znaleźć prace także wpisujące się w główny nurt osiągnięcia habilitacyjnego, dotyczące zastosowania metod chemicznych i fotochemicznych dekompozycji próbek i generowania zimnych par Hg lub Cd przy udziale czynników wspomagających (m.in.  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{O}_2$  i  $\text{O}_3$  Ag- $\text{TiO}_2$ , ZnO). W dorobku kandydatki znajduje się także kilka publikacji będących owocem współpracy naukowej z innymi ośrodkami, które dotyczyły oznaczeń zawartości Se w różnych produktach spożywczych, oznaczeń zawartości Cd, Cu, Ge, Mn, Ni i Pb w produktach, którym przypisywana jest aktywność przeciwnadciwnikowa czy też oznaczeń zawartości ergosterolu (indykator skażenia grzybami) w produktach spożywczych i materiałach budowlanych. Habilitantka jest też współautorem obszernej pracy przeglądowej opublikowanej w tym roku w *Trends in Analytical Chemistry* dotyczącej technik mikroekstrakcyjnych w oznaczaniu arsenu.

Dr inż. Stanisza odbyła zaledwie jeden jednomiesięczny staż na Uniwersytecie w Vigo. Może dobre i to, choć uważam, że dla osoby aspirującej do samodzielności naukowej w naukach eksperymentalnych to zdecydowanie za krótko. Habilitantka nie kierowała dotąd żadnym projektem badawczym, natomiast uczestniczyła w charakterze wykonawcy w 7 projektach naukowych. W latach 2003-2016 brała udział w pracach komitetu organizacyjnego corocznego Poznańskiego Konwersatorium Analitycznego. Z kolei w latach 2011-2014 pełniła funkcję Wiceprzewodniczącej Zespołu Analizy Śladowej Komitetu Chemii Analitycznej PAN. Dr inż. Stanisza za swoją działalność naukową otrzymała nagrodę Rektora Politechniki Poznańskiej. Warto również wspomnieć że pełniła już rolę recenzenta rozprawy doktorskiej na Uniwersytecie w Vigo, a także była autorem trzech tzw. recenzji wstępnych doktoratów na tej uczelni.

W ramach działalności dydaktycznej prowadziła wykłady i zajęcia laboratoryjne z chemii analitycznej i analizy instrumentalnej na kierunkach Technologia Chemiczna oraz Inżynieria Chemiczna i Procesowa, również dla studentów zagranicznych w ramach programu Erasmus. Pod jej opieką wykonano 10 prac magisterskich oraz 24 prace inżynierskie.

Podsumowując uważam, że Kandydatka zyskała uznanie międzynarodowej społeczności naukowej przez publikowanie prac w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym. Jest niewątpliwie aktywną uczoną, a jej prace cytowane były wielokrotnie. Nie mam wątpliwości, że osiągnięcie habilitantki jakim jest przedstawiony do oceny cykl 12 prac naukowych stanowi „znaczący wkład autora” w rozwój uprawianej przez nią dziedziny naukowej oraz, że w tej dziedzinie kandydatka „wykazuje się istotną aktywnością naukową”. Wobec mojej bardzo pozytywnej oceny osiągnięcia naukowego stanowiącego podstawę postępowania habilitacyjnego przedstawionego w cyklu prac oraz pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych, a także spełnieniem wszystkich wymogów ustawowych z pełnym przekonaniem popieram wnioski o nadanie Dr inż. Ewie Stanisza stopnia doktora habilitowanego nauk chemicznych.

Robert Aefmann