

Warsaw, 26 June 2022

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Pauliny Borgul pt. „Oznaczenie substancji psychoaktywnych na zminiaturyzowanych granicach fazowych typu ciecz-ciecz”

Recenzowana rozprawa doktorska, napisana przez mgr Paulinę Borgul, opisuje badania poświęcone miniaturyzacji granicy faz pomiędzy dwoma niemieszającymi się roztworami elektrolitów (ang. ITIES) w celu wykrywania związków psychoaktywnych oraz tzw. *cutting agents*, które są stosowane do rozcieńczania lub ukrywania obecności nielegalnych narkotyków. Praca doktorska została wykonana na Wydziale Chemii Uniwersytetu Łódzkiego pod kierunkiem dr. hab. Łukasza Półtoraka i promotora pomocniczego dr. Konrada Rudnickiego.

Rozprawa zamiast tradycyjnej monografii jest zbiorem opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów naukowych. Doktorantka przedstawiła krótki wstęp do tematu pracy oraz opis zastosowanych technik eksperymentalnych. Rozprawę stanowi pięć artykułów naukowych, z których trzy są opublikowane w renomowanych czasopismach międzynarodowych (*Electrochimica Acta* i *Sensors and Actuators B: Chemical*), a dwa są w trakcie recenzji. Wszystkie załączone artykuły są publikacjami wieloautorskimi, w powstaniu których udział brało od sześciu do dziewięciu osób, w niektórych przypadkach z różnych instytucji z całej Europy. We wszystkich załączonych artykułach pani Borgul jest pierwszym autorem, co wskazuje na jej znaczący wkład w powstanie tych prac. Doktorantka załączyła również oświadczenia pozostałych autorów potwierdzające ich wkład do każdej z prac, wykorzystując system CRediT (ang. Contributor Roles Taxonomy). Uważam jednak, że jest to niewystarczający sposób do dokładnego opisanie wkładu doktorantki do powstania każdej z tych. Problem ten pogłębia fakt, że kilku autorów posługuje się tymi samymi zwrotami CRediT. Na przykład: w artykule ¹ pani Borgul jest wymieniona jako wykonawca „*Investigation*”, razem z czterema innymi współautorami. Zasadne jest umieszczenie we wstępie rozprawy lub po każdym z dołączonych artykułów bardziej szczegółowego opisu wykonanych przez doktorantkę badań.

Wstęp jest napisany w języku polskim, natomiast załączone artykuły i materiały uzupełniające są w języku angielskim, co jest normą w publikacjach naukowych z

¹ Layer-by-layer (LBL) assembly of polyelectrolytes at the surface of a fiberglass membrane used as a support of the polarized liquid-liquid interface

dziedziny chemii. W większości rozprawa jest dobrze napisana, ale Autorka czasami sięga po coś, co nazwałbym żargonem laboratoryjnym. Jednym z przykładów jest użycie sformułowania „aktywne na granicy faz typu ciecz-ciecz”, bez wyjaśnienia, co to oznacza i co jest powodem tego, że cząsteczki są aktywne lub nieaktywne. Chociaż kwestia ta została omówiona w artykule nr 3², należałoby ją szerzej omówić we wstępie, tym bardziej, że w artykule nr 3 kofeina jest opisana jako aktywna, a w artykule nr 2³ jako nieaktywna. W innych przypadkach widoczny jest brak korekty tekstu. Nie zrozumiałe jest zdanie zamieszczone na stronie 19 rozpoczynające się od słów „W wyniku zmiany profilu...”. Niektóre z odnośników również zawierają błędy. Byłoby również interesujące, biorąc pod uwagę temat pracy, opisanie badanych substancji z punktu widzenia fizykochemicznego, a nie tylko ich właściwości biologicznych i kryminologicznych. W załączonych artykułach występuje również wiele błędów gramatycznych m. in. niewłaściwe użycie rodzajników, co jest szczególnie widoczne w przedrukach nr 4⁴ i 5⁵, w których konieczna jest dalsza korekta.

Zawartość naukowa rozprawy przedstawiona przez autorkę stanowi cenny wkład w wykorzystanie granicy faz ciecz-ciecz jako narzędzia w chemii analitycznej. Jednym z celów pracy, o którym wspomina doktorantka, jest miniaturyzacja granicy faz ciecz-ciecz w celu „zwiększenia czułości” analizy (s. 13). Biorąc pod uwagę, że LOD dla wszystkich pomiarów wynosi około 10^{-6} M, niezależnie od zastosowanego układu granicy faz ciecz-ciecz, a w tabeli 5 ewidentnie pokazano, że μ ITIES jest mniej czuła niż jej wersja makroskopowa, prosiłbym o komentarz w trakcie obrony w odniesieniu do założenia, że miniaturyzacja powinna przyczyniać się do zwiększenia czułości

Na Rys. 1 autorka przedstawia typowy voltamperogram przeniesienia TMA^+ przez granicę faz ciecz-ciecz. W podpisie należałoby podać nieco więcej szczegółów odnośnie tego eksperymentu. Kształt piku przeniesienia TMA^+ przypomina kształtem typowy pochodzący od dyfuzji półkulistej, ale prądy są znacznie większe niż na Rys. 2 lub w artykule nr 2. Jaki rodzaj granicy faz jest tu zastosowany? Co jest pokazane na przerywanej linii na tym rysunku? Jest ona opisana jako „ślepa próbka”, ale nawet w takim przypadku przeniesienie jonów z elektrolitu powinno być widoczne. Czy zastosowano jakiś inny elektrolit (LiSO_4 ?), albo jest jakiś inny powód, dlaczego nie widać

² Electrochemical behaviour of cocaine cutting agents at the polarized liquid-liquid interface.

³ Ephedrine sensing at the electrified liquid-liquid interface supported with micro-punched self-adhesive polyimide film.

⁴ Oxidized thin aluminum films used as the polarized liquid-liquid interface support for norcocaine detection.

⁵ Heroin detection in a droplet hosted in a 3D printed support at the miniaturized electrified liquid-liquid interface.

przeniesienia jonów Na^+ i Cl^- ?

Wstęp zawiera również krótki szkic autobiograficzny doktorantki. Wynika z niego, że była ona bardzo aktywnym uczestnikiem na polskich konferencjach studenckich, ale ze względu na pandemię, w konferencjach międzynarodowych uczestniczyła tylko w formie online. Moim zdaniem nie powinno się stosować wskaźnika impact factor i punktów ministerialnych do oceny osiągnięć pojedynczego naukowca. Jest to bezsensowne, a nawet niezgodne z deklaracją San Francisco (DORA), ale rozumiem też kulturę, w której pracujemy i wymagania narzucone przez środowisko. Jednak podane we wstępie średnie IF i łączna liczba punktów ministerialnych przedstawione przez doktorantkę nie sumują się, jeśli nie przyjąć (ewentualnie) przedwczesnych założeń dotyczących akceptacji złożonych manuskryptów. Nie powinny one być uwzględnione w tabelach zamieszczonych na stronie 54 i 55. Czy status tych manuskryptów zmienił się od czasu złożenia rozprawy?

W artykule nr 1 autorzy w sprytny sposób wykorzystali różne rozmiary standardowych próbników alkiloamoniowych do badania wielkości porów w membranie z włókna szklanego pokrytej warstwami polielektrolitu. Zastanawiam się, dlaczego wartość prądu przeniesienia TMA^+ używanego do obliczania powierzchni elektroaktywnej (row. 1, 3,85 μA) nie jest taka sama jak wartość na Rys. 2B? Ponadto, jeśli wartość współczynnika dyfuzji dla TMA^+ została użyta do zdefiniowania powierzchni granicy faz ciecz-ciecz w równaniu 1, dlaczego nachylenie krzywej kalibracji dla TMA^+ nie jest zgodne z linią teoretyczną? W tym miejscu mam drobną uwagę: krzywa bez zmiennych parametrów, jak ta przedstawiona na Rys. SI4B, nie może być nazywana „fit” czyli krzywą dopasowania. Ponadto w tej samej publikacji, na Rys. 8, zaskakująca jest zmiana kształt krzywych przeniesienia TxA z sigmoidalnego na taki z dobrze wykształconymi pikami po dodaniu polielektrolitu? Dodatkowo, jaka jest przyczyna bardzo wysokich wartości prądów dla 4-warstwowej membrany przedstawionej na Rys. 9A? Czy podobne wyniki te zostały otrzymane w kilku próbkach?

Bardzo podoba mi się artykuł 2, w którym autorzy używają bardzo prostej techniki do tworzenia macierzy mikroporów do podtrzymywania granicy faz ciecz-ciecz. Ciekawi mnie asymetryczny kształt porów. Jeśli igły są stożkowe, to dlaczego pory nie są okrągłe? Czy jest to spowodowane naprężeniem plastikowej folii, czy czymś innym?

W artykule nr 3 wykonano wiele badań w celu scharakteryzowania szeregu „cutting agents” kokainy. To ważna praca, jeśli sama kokaina ma być wykrywana na granicy faz ciecz-ciecz. Chciałbym, aby doktorantka wyjaśniła zastosowanie równania 1 do kalibracji skali potencjału. Ciekawe, czy autorka porównała współczynniki podziału obliczone na podstawie Rys. 3 z tymi wyznaczonymi innymi metodami, np. spektroskopowo, czy te

zawarte w doniesieniach literaturowych? Zastanawiam się też, skąd wynikają różnice w prądach tła na rysunkach umieszczonych w materiałach dodatkowych (SI)? Z podpisów rysunków wynika, że tło było rejestrowane w stałych warunkach we wszystkich przypadkach, skąd więc tak duże różnice między próbkami? A co się stało na rys. S11 i S16?

W artykule nr 4 opisano zastosowanie porowatych folii aluminiowych jako nośnika granicy faz ciecz-ciecz. Brakuje mi szczegółowych informacji na temat rodzaju zastosowanej folii aluminiowej. Czy naturalna porowatość jest podobna w różnych typach folii, pochodzących od różnych dostawców? Czy badano ten aspekt? Moje główne obawy budzi jednak opis "sigmoidalnych prądów ujemnych", których w ogóle nie widzę. Czy dotyczy to prądu przy potencjale około $-0,4$ V? Jeżeli tak, to jak można go określić jako sigmoidalny, skoro widać tylko początkowy wzrost i dlatego nagle pojawia się różnica >500 mV między przeniesieniem przez granicę faz ciecz-ciecz w jedną i drugą stronę? Na rysunkach widoczny jest jeden pik - pochodzący od przeniesienia TxA^+ do fazy organicznej, jednak bez widocznego przeniesienia powrotnego. Tego też można się spodziewać w układzie, w którym mikropory uwalniają analit do dużej objętości rozpuszczalnika poprzez dyfuzję półkulistą. Analit bardzo efektywnie ulega rozcieńczeniu w dużej objętości fazy organicznej i tylko znikoma ilość zostanie przeniesiona z powrotem. Nie podano informacji, przy jakim potencjale odczytywane są wartości prądu na krzywych kalibracyjnych, więc nie mogę odnieść wartości na wykresach kalibracyjnych do jakichkolwiek punktów na wykresach CV. Na Rys. 4C nie ma nawet żadnych punktów pomiarowych tylko krzywe dopasowania. Ewidentnie ten manuskrypt wymaga dodatkowej, gruntownej korekty przed publikacją i sprawia wyraźne wrażenie, że został napisany w pośpiechu.

W ostatnim manuskrypcie, artykule nr 5, autorzy opisują bardzo ciekawy układ do miniaturyzacji granicy faz ciecz-ciecz z wykorzystaniem kapilary krzemionkowej jako taniego, prostego i powtarzalnego nośnika fazy organicznej. W pracy zastosowano podobny schemat jak w poprzednich publikacjach, przedstawiając voltamperogramy cykliczne, wykresy podziału między fazami i krzywe kalibracyjne z i bez odpowiednich związków interferencyjnych. Pomijając bardzo słabą jakość wydrukowanych obrazów, uniemożliwiającą odczytanie niektórych z nich, praca jest bardzo interesującym przykładem sprytnej inżynierii, mającej na celu ulepszenie układu elektrochemicznego. Zastanawiam się, dlaczego potencjał przeniesienia dla heroiny tak bardzo zmienia się pomiędzy różnymi pomiarami na rys. 3. Sugerowałbym także zmianę tytułu na taki, w którym przydawki są mniej dwuznaczne.

Reasumując, praca doktorska autorstwa mgr Pauliny Borgul jest interesująca i z pewnością prezentuje nowatorskie badania w bardzo dynamicznie rozwijającej się

dziedzinie elektrochemii. Wstęp do dołączonych artykułów naukowych mógłby być bardziej rozbudowany i zawierać więcej szczegółów o prowadzonych badaniach w każdej z załączonych publikacji. Ogólne wrażenie po zapoznaniu się z całością rozprawy jest bardzo dobre. Spośród dołączonych artykułów artykuł nr 4 jest wyraźnie najslabszy i powinien zostać znacznie zredagowany przed dołączeniem do rozprawy. Moim zdaniem nie ulega wątpliwości, że mgr Paulina Borgul posiada przygotowanie merytoryczne do prowadzonych przez siebie badań i przedstawiona przez nią rozprawa doktorska pod tytułem "Oznaczenie substancji psychoaktywnych na zminiaturyzowanych granicach faz fazowych typu ciecz-ciecz" spełnia wymogi określone w ustawie z dn. 20 lipca 2018 r. - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. 2022 poz. 574).