

Lublin, 23.08.2018.

Recenzja

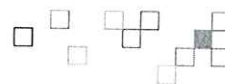
rozprawy doktorskiej mgr Justyny Węgiel pt. „Wytwarzanie i zastosowanie ceramicznych elektrod węglowych do oznaczania wybranych związków biologicznie czynnych”

Praca została wykonana pod kierunkiem dr hab. Sławomiry Skrzypek, prof. UŁ (promotor) oraz dr Barbary Burnat (promotor pomocniczy) i przedstawiona Radzie Wydziału Chemii Uniwersytetu Łódzkiego.

W ostatnich latach obserwuje się stały wzrost zainteresowania elektrochemicznymi metodami analitycznymi, które coraz częściej wykorzystuje się do oznaczania szerokiego spektrum substancji elektrodowo czynnych. Chociaż podstawy teoretyczne tych technik przedstawiono w większości już w XIX i pierwszej połowie XX wieku, to ciągły rozwój w dziedzinie elektroniki umożliwia konstrukcję zaawansowanych zestawów pomiarowych oraz automatyzację procedur analitycznych. Elektrochemiczne metody analizy, do których zalicza się między innymi polarografię stałoprądową, techniki woltamperometryczne (np. woltamperometrię cykliczną CV, woltamperometrię stałoprądową DC, woltamperometrię fali prostokątnej SWV, woltamperometrię pulsowo-różnicową DPV, woltamperometrię stripingową SV), kulometrię, czy też elektrochemiczną spektroskopię impedancyjną, posiadają wiele zalet w stosunku do klasycznych metod analitycznych, takich jak chromatografia gazowa, wysokosprawna chromatografia cieczowa, czy też techniki spektroskopowe. Należą do nich przede wszystkim krótki czas analizy, stosunkowo niski koszt aparatury pomiarowej, ograniczenie zużycia rozpuszczalników organicznych, wysoka czułość i selektywność, szeroki zakres liniowości krzywych kalibracyjnych wykorzystywanych do oznaczeń ilościowych oraz możliwość zastosowania różnych elektrod pracujących. To ostatnie zagadnienie związane jest z opracowywaniem nowych materiałów elektrodowych, które z jednej strony wykazywałyby lepsze parametry elektroanalityczne

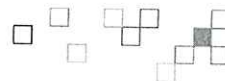
(takie jak czułość i selektywność, odtwarzalność wyników, granica wykrywalności i oznaczalności) w stosunku do tradycyjnych elektrod, a z drugiej strony były przyjazne środowisku naturalnemu. Ważną grupę elektrod wykorzystywanych w oznaczeniach różnego rodzaju związków biologicznie czynnych i jonów metali stanowią elektrody węglowe, takie jak elektroda z węgla szklistego, pastowa elektroda węglowa, elektroda diamentowa domieszkowana borem, drukowana elektroda węglowa oraz ceramiczna elektroda węglowa. Ten ostatni typ elektrod może być uzyskany z wykorzystaniem techniki zol-żel, która poprzez dobór odpowiednich parametrów prowadzenia procesu umożliwia przygotowanie czujnika o wysokiej stabilności, dobrze odnawialnej powierzchni, ale również o pożądanej porowatości (co ma ogromne znaczenie dla transportu masy analitu w trakcie procesów elektrochemicznych). Badania wykazały, że niemodyfikowane ceramiczne elektrody węglowe (CCE) dają w wielu przypadkach niezadawalające wyniki analityczne odnoszące się do ilościowych oznaczeń związków biologicznie czynnych. W związku z tym stosuje się bardzo często modyfikacje powierzchniowe tych czujników, które zazwyczaj prowadzą do poprawy ich właściwości. Niemniej jednak, nie można całkowicie wykluczyć powstawania uszkodzeń naniesionej warstewki modyfikatora, czego skutkiem są zaburzenia odnawialności powierzchni elektrody. Z tego powodu lepszym rozwiązaniem wydaje się być przygotowanie ceramicznych elektrod węglowych modyfikowanych w całej objętości, których powierzchnia może być odnawiana poprzez proste polerowanie.

Tematyka badawcza rozprawy doktorskiej Pani mgr Justyny Węgiel (nazwisko panięskie Robak) bardzo dobrze wpisuje się we wspomniany powyżej nurt naukowy. Jej głównym celem była konstrukcja nowych ceramicznych elektrod węglowych modyfikowanych w całej objętości przy zastosowaniu metody zol-żel oraz wykazanie ich przydatności w analizie ilościowej wybranych związków biologicznie czynnych, mianowicie: 4-chloro-3-metylofenolu, estradiolu, kwasu syringowego oraz kwasu galusowego. W trakcie pracy eksperymentalnej Autorka przygotowała cztery różne elektrody ceramiczne zawierające określony materiał modyfikujący. Były to ceramiczne elektrody węglowe modyfikowane: (1) wielościennymi nanorurkami węglowymi (CNT-CCE), (2) zeolitem naturalnym - ferrierytem (FER-CCE), (3) nanocząstkami tlenku bizmutu(III) (Bi-CCE) oraz (4) zredukowanym tlenkiem grafenu (RGO-CCE). W każdym



układzie badania rozpoczynały się optymalizacją składu elektrody, która polegała na doborze odpowiednich ilości wprowadzonego modyfikatora, materiału węglowego, rozpuszczalnika, prekursora krzemowego oraz katalizatora reakcji. Przygotowano także elektrodę niemodyfikowaną zawierającą proszek grafitowy (GP-CCE), która stanowiła odniesienie dla oceny jakości pracy badanych elektrod kompozytowych. Uzyskane czujniki poddano charakterystyce mikroskopowej obejmującej analizę topografii i morfologii powierzchni przy użyciu mikroskopu sił atomowych oraz skaningowego mikroskopu elektronowego. Następnie przeprowadzono ich wstępną analizę elektrochemiczną w modelowym układzie redoks $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ przy zastosowaniu metody woltametrii cyklicznej. Obejmowała ona wyznaczenie zakresu potencjałów, w którym elektroda może pracować, a także określenie odwracalności procesu przeniesienia ładunku. Kolejny ważny etap badań dotyczył wykorzystania przygotowanych czujników do oznaczania ilościowego wybranych substancji biologicznie czynnych. W każdym przypadku określono charakter procesu elektrodowego (wykorzystując technikę woltamperometrii cyklicznej CV). W sytuacji gdy przeniesienie ładunku miało charakter dyfuzyjny dalszą analizę oznaczanego związku prowadzono przy użyciu metody woltamperometrii pulsowo-różnicowej DPV, natomiast gdy mechanizm procesu miał charakter adsorpcyjny stosowano technikę adsorpcyjnej woltamperometrii strippingowej z falą prostokątną SW AdSV. Następnie dla wybranej procedury woltamperometrycznej dobierano odpowiednie środowisko pomiarowe (elektrolit podstawowy, pH) oraz optymalizowano warunki eksperymentu (amplituda impulsu, krok potencjału, czas próbkowania). Dało to możliwość określenia następujących parametrów analitycznych metody dla badanych elektrod: potencjał piku, czułość, zakres liniowości, granica wykrywalności, granica oznaczalności, a także powtarzalność i odtwarzalność. Ostatni etap badań obejmował zastosowanie konkretnej elektrody do oznaczania danego związku biologicznie aktywnego w próbkach rzeczywistych, takich jak wybrane preparaty farmaceutyczne, czerwone wino, herbata oraz woda kranowa.

Recenzowana rozprawa ma postać tzw. zszywki publikacji naukowych i jest podzielona na 7 części. Oparta jest na 4 oryginalnych pracach, które ukazały się w renomowanych czasopismach fachowych z listy filadelfijskiej (*Sensors and Actuators B*:

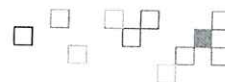


Chemical, Microchimica Acta, Journal of The Electrochemical Society, Diamond and Related Materials]). Pierwszym autorem jest zawsze Doktorantka. Każdą z tych prac poświęcono omówieniu wyników uzyskanych przy użyciu jednej skonstruowanej elektrody CCE modyfikowanej w całej objętości. Sumaryczny współczynnik wpływu (*Impact Factor*) tych publikacji wynosi 17,266, co daje średni IF przypadający na jedną pracę równy 4,317. Biorąc to pod uwagę, oceniam dorobek publikacyjny Pani mgr Justyny Węgiel, który jest objęty rozprawą doktorską jako bardzo dobry.

Teksty publikacji naukowych wchodzące w skład rozprawy doktorskiej zostały poprzedzone częścią opisową, która liczy 41 stron. Składają się na nią następujące rozdziały: Wstęp, Obszar badań, Wyniki badań, Podsumowanie, Literatura, Sylwetka autora. W pierwszym z wymienionych rozdziałów Autorka trafnie uzasadniła wybór tematyki badawczej, a także wskazała obszary potencjalnych zastosowań elektrod CCE modyfikowanych w całej objętości w oznaczeniach wielu substancji aktywnych, jako doskonałej alternatywy do innych materiałów elektrodowych. Kolejny rozdział zawiera sprecyzowanie celu badań, omówienie metodyki przygotowania czujników techniką zol-żel, charakterystykę składu uzyskanych elektrod oraz przegląd zastosowanej aparatury i metod eksperymentalnych.

Prezentacji wyników badań poświęcono cztery podrozdziały – każdy z nich zawiera spójne oraz przejrzyste przedstawienie i omówienie rezultatów uzyskanych dla układów wykorzystujących poszczególne ceramiczne elektrody węglowe, przygotowane przez Autorkę w toku realizacji rozprawy doktorskiej. Wykazano w nich, że skonstruowane czujniki modyfikowane w całej objętości stanowią bardzo dobrą alternatywę do niemodyfikowanych ceramicznych elektrod węglowych. Świadczą o tym wyznaczone wartości parametrów analitycznych, które wskazały na polepszenie czułości elektrod modyfikowanych, zwiększenie zakresu liniowości metody analitycznej, a także obniżenie granicy wykrywalności i oznaczalności substancji aktywnej. W rozdziale Podsumowanie poprawnie sformułowano najważniejsze wnioski wynikające z przeprowadzonych doświadczeń. Końcowe fragmenty części opisowej zawierają spis cytowanej literatury oraz prezentację sylwetki naukowej Autorki.

Doktorantka oparła część opisową na 58 pozycji literaturowych. Chcę podkreślić, że w większości są to najnowsze doniesienia ściśle powiązane z tematyką rozprawy.

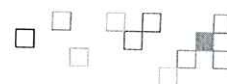


Świadczy to zatem o dużej aktualności problemu badawczego, jaki został zdefiniowany i rozwiązany przez Autorkę w toku przeprowadzonych eksperymentów.

Recenzowana rozprawa Pani mgr Justyny Węgiel jest w mojej ocenie pracą wyróżniającą się. Wszystkie postawione cele pracy zostały w pełni zrealizowane. Przedstawiony materiał doświadczalny oraz jego interpretacja wnosi znaczący element nowości naukowej w obecny stan wiedzy odnośnie konstrukcji nowych i bardziej skutecznych czujników do oznaczania różnego rodzaju substancji biologicznie czynnych. Przeprowadzone badania odznaczają się oryginalnością i mają duży potencjał w kontekście ich praktycznego zastosowania. Potwierdzeniem tego jest fakt publikacji uzyskanych wyników w bardzo dobrych czasopismach fachowych o wysokim współczynniku IF. Świadczy to o solidnych podstawach naukowych Autorki, wszechstronności i nowoczesnym podejściu do postawionego problemu badawczego.

W mojej ocenie do najbardziej wartościowych osiągnięć recenzowanej rozprawy doktorskiej należy:

- 1) przygotowanie i charakterystyka nowych ceramicznych elektrod węglowych modyfikowanych w całej objętości poprzez dodatek nanorurek węglowych, ferrierytu, nanocząstek tlenku bizmutu(III) oraz zredukowanego tlenku grafenu;
- 2) wytypowanie najbardziej optymalnych warunków prowadzenia procesu zol-żel, które zapewniały osiągnięcie najlepszych parametrów analitycznych otrzymanych elektrod;
- 3) zaproponowanie nowej konstrukcji ceramicznej elektrody węglowej modyfikowanej nanocząstkami Bi_2O_3 , która doprowadziła do wyeliminowania zjawiska tzw. „obkurczania się” utworzonego kompozytu w czasie jego suszenia – zastąpienie teflonowego korpusu elektrody żywicą epoksydową;
- 4) scharakteryzowanie topografii i morfologii powierzchni elektrod przy zastosowaniu nowoczesnych technik mikroskopowych;
- 5) wykazanie, że ceramiczne elektrody węglowe modyfikowane w całej objętości odznaczają się dobrą stabilnością w czasie, wysoką czułością oraz powtarzalnością i odtwarzalnością wyników, a także łatwo odnawialną powierzchnią;
- 6) udowodnienie, że przygotowane elektrody mogą być z powodzeniem zastosowane do monitorowania stężeń wybranych związków biologicznie czynnych



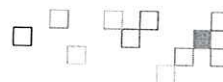


zwierających w swojej strukturze grupę hydroksylową połączoną bezpośrednio z pierścieniem aromatycznym;

- 7) potwierdzenie, że przeprowadzone modyfikacje składu materiału elektrodowego polepszają znacząco jakość pracy czujników w stosunku do elektrody niemodyfikowanej;
- 8) wykazanie przydatności opracowanych metod analitycznych do oznaczania ilościowego wybranych substancji aktywnych w próbkach rzeczywistych, takich jak preparaty farmaceutyczne, produkty spożywcze i woda wodociągowa.

W czasie lektury rozprawy doktorskiej Pani mgr Justyny Węgiel nasunęły mi się drobne uwagi i pytania. Nie wpływają one jednak na ogólną bardzo wysoką ocenę jakości przeprowadzonych badań i nie umniejszają wartości merytorycznej prezentowanych rezultatów. Dotyczą one następujących zagadnień:

- 1) Jaki był klucz doboru związków biologicznie aktywnych do ich oznaczania z użyciem konkretnej modyfikowanej elektrody CCE?
 - 2) W tabeli 1 prezentującej skład przygotowanych elektrod wystarczyło podać odpowiednie wartości z dokładnością do dwóch miejsc po przecinku.
 - 3) W rozdziale „Aparatura pomiarowa” wymieniono stosowane w badaniach techniki elektrochemiczne, takie jak woltamperometria cykliczna (CV), woltamperometria fali prostokątnej (SWV), woltamperometria pulsowo-różnicowa (DPV), adsorpcyjna woltamperometria strippingowa (Ad SWV) oraz elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (EIS). Jednakże w opisie wyników badań w ogóle nie odniesiono się do rezultatów uzyskanych metodami SWV i EIS.
 - 4) Podczas przygotowywania ceramicznej elektrody węglowej modyfikowanej nanocząstkami Bi_2O_3 obserwowano zjawisko „obkurczania się” utworzonego kompozytu w czasie jego suszenia. Czy podobny efekt miał miejsce w przypadku pozostałych badanych czujników?
 - 5) Dlaczego wybrano metodę dodatku wzorca do wyznaczenia stężenia analizowanych substancji elektrodowo czynnych?
 - 6) Czy rozważano zastosowanie metody porównawczej do metody badania odzysku?
- Chciałabym szczególnie podkreślić bogaty całkowity dorobek naukowy Doktorantki, który wykracza poza przeciętne osiągnięcia prezentowane przez młodych



naukowców. Pani mgr Justyna Węgiel jest współautorką 11 oryginalnych publikacji naukowych, których sumaryczny IF wynosi 38,235, co daje średni IF na poziomie 3,476. Na działalność naukową Autorki składają się także 2 rozdziały w monografiach, 9 komunikatów ustnych oraz 10 posterów zaprezentowanych na konferencjach międzynarodowych oraz krajowych. Na duże wyróżnienie zasługuje również udział Doktorantki w roli wykonawcy w czterech projektach badawczych (trzech ogłoszonych przez Uniwersytet Łódzki i jednym finansowanym przez NCN). Dodatkowo, odbyła ona trzy staże zagraniczne (Słowenia, Francja, Serbia) w ramach programów CEPUS i ERASMUS+ i jeden krajowy staż naukowy (AGH Kraków), a także uzyskała nagrody oraz wyróżnienie za swoją działalność naukową i organizacyjną. Ta ostatnia sfera aktywności związana jest z zaangażowaniem w organizację kilku konferencji naukowych, a także z działalnością na rzecz Doktorantów.

W podsumowaniu stwierdzam, że recenzowana przeze mnie rozprawa doktorska Pani mgr Justyny Węgiel w pełni spełnia warunki określone w art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2003 r., nr 65 poz.595 z późniejszymi zmianami) oraz wnioskuję do Wysokiej Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Łódzkiego o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ponadto, biorąc pod uwagę aktualność tematyki badawczej, zastosowanie nowoczesnego podejścia do postawionego problemu, wysoką wartość poznawczą i użytkową prezentowanych wyników oraz ich istotny wkład w istniejący stan wiedzy, a także ponadprzeciętną aktywność naukową Pani mgr Justyny Węgiel składam wniosek o wyróżnienie przedstawionej przez Nią rozprawy doktorskiej.

Małgorzata Wiśniewska

dr hab. Małgorzata Wiśniewska

prof. nadzw. UMCS

