

Andrzej Sobkowiak
Wydział Chemiczny
Politechniki Rzeszowskiej

Rzeszów, dnia 11 maja 2013 r.

**Recenzja pracy doktorskiej p. mgr Dariusza Guziejewskiego zatytułowanej
„Woltamperometria z falą prostokątną jako narzędzie w badaniach mechanizmów
reakcji i oznaczeniach ilościowych pestycydów”.**

Przedstawiona mi do recenzji praca doktorska p. mgr Dariusza Guziejewskiego została wykonana głównie na Wydziale Chemii Uniwersytetu Łódzkiego pod kierunkiem p. dr hab. Sławomiry Skrzypek, prof. UŁ. Doktorant realizował swoją pracę także w czasie kilku pobytów na stażu naukowym w Instytucie Chemii Uniwersytetu Świętych Cyryla i Metodego w Skopje w grupie Prof. Valentina Mirceskiego, stąd rola Prof. Micerskiego jako kopromotora recenzowanej pracy.

Jako pracę doktorską mgr Guziejewski przedstawił 6 opublikowanych prac w czasopiśmie, których Imact Factor zawarty jest w przedziale 0.763 – 2.872. Prace te poprzedzone są ich omówieniem przedstawionym przez Autora, które kończy się wykazem jego osiągnięć naukowych i organizacyjnych. Analizując publikacje naukowe, które wchodzą w zakres pracy doktorskiej można stwierdzić, że w jednej z nich Doktorant jest wskazany jako główny autor, w trzech umieszczony jest na pierwszym miejscu, a w dwóch na drugim miejscu. Poza tym do dokumentacji dołączone są oświadczenia współautorów, w których bardziej doświadczeni naukowcy wskazują na dużą rolę Doktoranta w powstawaniu tych publikacji, pozostali wskazują na swoją rolę pomocniczą i deklarują, że prace te nie będą wykorzystywane w planowanych przez nich procedurach o uzyskanie awansu naukowego. Biorąc powyższe pod uwagę mogę stwierdzić, że p. mgr Guziejewski

niewątpliwie wniósł bardzo istotny wkład w powstawanie tych prac i mogą one stanowić podstawę Jego rozprawy doktorskiej.

Tematyka badawcza przedstawiona we wspomnianym wyżej cyklu publikacji może być podzielona na dwa obszary. W pierwszym z nich Doktorant wykorzystał metodę stripingowej woltamperometrii fali prostokątnej do opracowania metod analitycznego oznaczania czterech pestycydów. Autor wybrał do badań pestycydy zróżnicowane pod względem budowy chemicznej: acibenzolar S-metylu należący do grupy tioeterów, klotianidynę będącą przedstawicielem związków neonikotynoidowych oraz dwa: diazinon i metydaton będących związkami fosforoorganicznymi. Dla każdego z powyższych pestycydów Doktorant opracował metodę oznaczania określając optymalne parametry roztworu buforowego (skład i wartość pH), który stanowił elektrolit podstawowy, parametry procesu załączenia (potencjał i czas) oraz parametry woltamperometrii fali prostokątnej (amplituda, częstotliwość, krok potencjału). Jako elektrody Doktorant stosował wiszącą kroplową elektrodę rtęciową oraz elektrodę srebrową z odnawialnym filmem amalgamatu srebra. Dla każdego związku zostały oznaczone zakres liniowości sygnału, granica wykrywalności i granica oznaczalności. Doktorant sprawdził opracowane metody korzystając z modyfikowanych (zaszczepionych) próbek środowiskowych uzyskując bardzo dobre parametry dokładności, precyzji i odzysku. Dodatkowo w pracy zostały przebadane różne substancje elektroaktywne (inne pestycydy oraz metale ciężkie) pod kątem możliwości wystąpienia interferencji z prowadzonym oznaczeniem. Uważam, że przedstawione badania stanowią bardzo cenny wkład do zastosowania metod elektrochemicznych w procesach analizy środowiskowej. Pewną niedogodnością wydaje się użycie elektrody rtęciowej, jednak na innych elektrodach osiągnięcie podobnych limitów wykrywalności i oznaczalności wydaje się bardzo trudne. Na podstawie analizy sygnałów woltamperometrii fali prostokątnej, jak również przy zastosowaniu metod woltamperometrii cyklicznej i kulometrii, Autor podjął próbę określenia mechanizmów procesów elektrodowych.

W tym przypadku byłbym ostrożny, metody te pozwalają przy tak skomplikowanych cząsteczkach związków organicznych jedynie na sugerowanie początkowych etapów procesu. Ustalenie mechanizmu wymaga przeprowadzenia elektrolizy preparatywnej i pełnej analizy produktów.

Drugi obszar badań, który Doktorant zamieścił w swojej pracy to wykorzystanie katodowej woltamperometrii strippingowej fali prostokątnej do wyznaczenia parametrów kinetycznych procesu elektrodowego związanego z osadzaniem na powierzchni elektrody (rtęci) i rozpuszczaniem trudno rozpuszczalnej soli rtęci. W takim przypadku w procesie zatężania mamy do czynienia z mechanizmem CE, a w procesie katodowego roztwarzania z mechanizmem EC. Doktorant w swoich badaniach wykorzystał jako związek modelowy 6-merkaptopuryno-9-D-rybozyd, który w obecności jonów niklu (II) może być zatężany na powierzchni utlenianej elektrody rtęciowej w postaci nierozpuszczalnego kompleksu z rtęcią(II). Doktorant porównywał wyniki doświadczalne z teoretycznymi, obliczonymi na podstawie użycia równania (wyprowadzonego przez Kopratora) będącego rozwiązaniem numerycznym równań różniczkowych, opisujących badany proces elektrodowy. Porównanie wyników doświadczalnych z obliczeniami teoretycznymi pozwoliły na wyznaczenie parametrów kinetycznych procesu elektrodowego oraz stałej dysocjacji kompleksu niklu(II) z 6-merkaptopuryno-9-D-rybozdem. W tym ostatnim przypadku Doktorant twierdzi, że otrzymał dobrą zgodność z wartościami opublikowanymi przez niezależnych autorów. Autor opisał bardzo dokładnie ten fragment badań w przewodniku po pracach (prawie identycznie jak w opublikowanej pracy), jednak w obydwu przypadkach nie przedstawił wartości podanych w literaturze. Wynoszą one 3,40 i 4,18 (pK) , podane odpowiednio w pracy Banica – J. Electroanal. Chem. i Kozłowskiego – J. Inorg. Biochem. w porównaniu z wartością 5,1 podaną przez Doktoranta. *Nota bene* drugi odnośnik literaturowy jest podany nieprawidłowo (zarówno w przewodniku po pracach jak w oryginalnej pracy), tytuł czasopisma to

Journal of Inorganic Biochemistry a nie Journal of Inorganic Chemistry oraz inicjał imienia pierwszego autora tej pracy to T. a nie J. W tego typu przypadkach, porównania danych doświadczalnych z danymi obliczeń teoretycznych, moje wątpliwości budzi zawsze sposób dopasowania wyników. W jakim zakresie były zmieniane poszczególne parametry? Jaką mamy pewność, że zostało osiągnięte minimum globalne a nie minimum lokalne? Poza tym, podawanie współczynnika korelacji liniowej ma sens łącznie z ilością par punktów poddanych korelacji.

Przedstawione opracowanie jest przygotowane starannie, w przewodniku znajdują się nieliczne usterki, które z obowiązku recenzenta przytaczam.

- ✓ Str. 10, używa się raczej terminu elektroda chlorosrebrowa niż elektroda chlorosrebrna.
- ✓ Na przełomie stron 22/23 i 28/29 znajdują się powtórzenia tekstu.
- ✓ Na str. 30 stała dysocjacji oznaczona jest jako K_{dis} , a na stronie 32 jako K_{dys} .

Oczywiście te formalne uwagi nie obniżają wartości pracy.

Chciałbym również wskazać na dużą aktywność zawodową p. mgr. Guziejewskiego. Oprócz 6 prac przedstawionych jako rozprawa doktorska jest on również współautorem 3 dalszych prac opublikowanych w dobrych czasopismach posiadających Impac Factor, jest współautorem 3 komunikatów, które zostały wygłoszone na zjazdach naukowych oraz 18 posterów, 10 razy wyjeżdżał na zagraniczne staże naukowe. Są to osiągnięcia znacznie przekraczające średni poziom reprezentowany przez doktorantów w Polsce.

Reasumując uważam, że praca doktorska p. mgr Dariusza Guziejewskiego spełnia wszelkie ustawowe i zwyczajowe wymagania. W szczególności wnosi znaczny wkład do zastosowania metod elektroanalitycznych w oznaczaniu pestycydów, substancji których obecność w środowisku będzie rosła i precyzyjne oznaczenie ich zawartości będzie miało duże znaczenie w jego ochronie. Doktorant

po raz pierwszy opisał również przypadek teoretycznego rozwiązania mechanizmu katodowego strippingu trudno rozpuszczalnej soli zaadsorbowanej na powierzchni elektrody, uwikłanego homogeniczną reakcją reaktywnego ligandu przy zastosowaniu woltamperometrii fali prostokątnej. Dlatego wnoszę do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Łódzkiego o przyjęcie tej pracy i dopuszczenie p. mgr. Dariusza Guziejewskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Biorąc pod uwagę, że przedstawione w pracy doktorskiej badania zostały opublikowane w 6 dobrych czasopismach chemicznych, w których, jak wykazałem na wstępie, udział Doktoranta jest istotny oraz fakt że Jego aktywność i dorobek zawodowy wykracza znacznie ponad przeciętny poziom, zwracam się z prośbą do Wysokiej Rady o rozważenie możliwości wyróżnienia pracy doktorskiej p. mgr. Dariusza Guziejewskiego.

Andrzej Sobiesiak