



AGH AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki

Prof. dr hab. Andrzej Bobrowski

e-mail: gcbobrow@cyf-kr.edu.pl

Kraków, 2 maja 2013

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Dariusza Guziejewskiego pt:

„Woltamperometria z falą prostokątną jako narzędzie w badaniach mechanizmów reakcji i oznaczeniach ilościowych pestycydów” wykonanej na Wydziale Chemii Uniwersytetu Łódzkiego pod kierunkiem dr hab. Sławomiry Skrzypek, prof. UŁ.

Powszechne zastosowanie pestycydów do zwalczania lub unieszkodliwiania organizmów niebezpiecznych dla ludzi lub ich otoczenia spowodowało wyraźny wzrost ich stężenia w środowisku. Niestety, większość z tych związków jest toksyczna, zachodzi więc konieczność kontroli ich stężenia w środowisku oraz badania ich mobilności i biodostępności. Z tego powodu metody oznaczania pestycydów stanowią przedmiot intensywnych badań podstawowych i aplikacyjnych w laboratoriach wielu krajów. Współcześnie najbardziej użyteczne w oznaczeniach pestycydów są metody chromatografii gazowej, wysokosprawnej chromatografii cieczowej oraz chromatografii cienkowarstwowej, a także metoda spektrometrii mas i metody spektrofotometrii absorpcyjnej. Nowoczesne metody woltamperometryczne, ze względu na niską granicę oznaczalności, relatywnie tanią aparaturę,

którą można zaadoptować do badań terenowych, zajmują również znaczące miejsce w analizie pozostałości pestycydów w środowisku.

Ponadto, elektrochemiczne metody dynamiczne, jak np. woltamperometria lub chronopotencjometria strippingowa nie tylko znajdują zastosowanie w oznaczeniach substancji organicznych i pierwiastków śladowych, ale pozwalają również na monitorowanie przebiegu reakcji chemicznych zachodzących na powierzchni elektrody wskaźnikowej i w jej najbliższym otoczeniu. Umożliwiają także, w wielu przypadkach, badanie mechanizmów i szybkości reakcji elektrodowych. Współczesny elektroanalityk, który opracowuje nowe procedury analityczne, nie tylko określa, co i ile znajduje się w analizie, ale stara się również udzielić odpowiedzi na pytanie, jak i dlaczego. Analiza wyników eksperymentalnych uzyskanych metodami elektroanalitycznymi pozwala na identyfikację mechanizmów elektrodowych, dostarcza informacji o substratach, produktach przejściowych i końcowych reakcji redox, umożliwia wyznaczanie parametrów kinetycznych reakcji elektrodowych, a nawet stałych równowagi reakcji chemicznych towarzyszących reakcjom elektrodowym. W interpretacji obserwowanych zjawisk pomocne są teoretyczne opisy przebiegu procesów elektrodowych oraz coraz doskonalsze kryteria diagnostyczne.

Tematyka rozprawy doktorskiej mgr Guziejewskiego obejmuje oba nurty badań woltamperometrycznych, a mianowicie, opracowanie nowych procedur analitycznych oznaczenia pestycydów oraz wyjaśnienie mechanizmów elektrodowych i badanie kinetyki redukcji tych związków.

Oceniana praca odbiega formą od tradycyjnego układu rozprawy doktorskiej. Zgodnie z przepisami opublikowanymi w postaci zmian w Dz. U. z 2011 r. Nr 84, poz. 455, art. 13, ust. 2 stanowi spójny tematycznie zbiór 6 artykułów opublikowanych w prestiżowych, międzynarodowych czasopismach naukowych, poprzedzony *Autoreferatem*. Autoreferat stanowi zwięzłe 30-stronicowe omówienie rezultatów badań zawartych w załączonych publikacjach. Wszyscy współautorzy tych publikacji złożyli oświadczenia, w których podkreślili indywidualny wkład mgr Guziejewskiego przy opracowywaniu koncepcji wspólnych prac oraz jego dominujący udział w wykonywaniu części eksperymentalnej, opracowaniu i interpretacji wyników.

Dostarczone dokumenty, na wzór rozpraw habilitacyjnych, zawierają też krótki życiorys Doktoranta z podkreśleniem jego osiągnięć naukowych, dydaktycznych i organizacyjnych. Osiągnięcia te są imponujące i w przypadku aktywności naukowej oraz działalności organizacyjnej spełniają nawet warunki stawiane kandydatom do stopnia doktora

habilitowanego. Można tu wyróżnić udział mgr Guziejewskiego w programach europejskich, stażach zagranicznych, komitetach organizacyjnych konferencji, realizowaniu projektów badawczych, uczestnictwo w wymianie i współpracy z naukowymi ośrodkami zagranicznymi i krajowymi, a także zaszczytną funkcję Associate Editor w czasopiśmie Central European Journal of Chemistry. Ponadto, dokumentacja zawiera zestawienie osiągnięć naukowych Doktoranta obejmujące również publikacje, które nie wchodzą w skład rozprawy doktorskiej, doniesienia i komunikaty konferencyjne, szczegółowe dane bibliometryczne takie, jak współczynniki oddziaływania (sumaryczny IF publikacji 15,9), liczbę cytowań prac Doktoranta (21 niezależnych cytowań) oraz wartość indeksu Hirscha ($H = 5$). Recenzent jest pod wrażeniem tak wartościowego dorobku naukowego, a także dokonań dydaktycznych i organizacyjnych Doktoranta w ciągu zaledwie sześcioletniej pracy na Uczelni. Chciałbym podkreślić, że dorobek mgr Guziejewskiego został doceniony, czego efektem było uzyskanie w 2010 roku nagrody Rektora I stopnia za cykl publikacji. Pomiąłem kilka innych osiągnięć, zwłaszcza organizacyjnych Doktoranta wychodząc z założenia, że zadaniem recenzenta jest merytoryczna ocena rozprawy doktorskiej.

Jako obiekty zainteresowań badawczych Doktorant wybrał cztery pestycydy: acibenzolar S-metylu (ASM), klotianidyna (CTL), diazinon (DZ) i metydaton (MTH) będące przedstawicielami fungicydów (ASM), związków neonikotynoidowych (CTL), i fosforoorganicznych (DZ i MTH). W badaniach analitycznych Doktorant skoncentrował się na doborze optymalnego składu elektrolitu podstawowego, technik pomiarowych oraz parametrów instrumentalnych, umożliwiających uzyskanie dobrze ukształtowanych i czułych sygnałów analitycznych badanych związków techniką woltamperometrii fali prostokątnej na wiszącej kroplowej elektrodzie rtęciowej, względnie na błonkowej elektrodzie amalgamatowej o odnawialnej powierzchni. W celu zwiększenia czułości oznaczenia i obniżenia granicy oznaczalności badanych związków mgr Guziejewski zastosował wstępne nagromadzenie depolaryzatora na powierzchni elektrody w wyniku adsorpcji lub tworzenia nierozpuszczalnych związków z materiałem elektrody, a także wykorzystał efekt katalitycznej redukcji wodoru. Stosując w ten sposób szereg technik stripingowych zaproponował następujące procedury oznaczania:

- klotianidyny metodą katalityczno-adsorpcyjnej woltamperometrii stripingowej;
- acibenzolaru S-metylu oraz diazinonu metodą adsorpcyjnej woltamperometrii stripingowej;
- metydatonu metodą katodowej woltamperometrii stripingowej.

Doktorant wyznaczył cechy metrologiczne opracowanych metod i wykazał, że metody te charakteryzują się wysoką czułością, szerokim zakresem liniowości i niskimi granicami oznaczalności. Procedury te zostały starannie zwalidowane. Sprawdzeniem opracowanych rozwiązań było ich zastosowanie do oznaczenia badanych pestycydów w dotowanych próbkach środowiskowych takich, jak wody rzeczne i wody wodociągowe, gleby, a także w soku jabłkowym i próbkach preparatów owadobójczych.

Doktorant w większości opublikowanych artykułów nie ograniczył się wyłącznie do rozwiązania problemów analitycznych, ale również ocenił charakter reakcji elektrodowych wybranych pestycydów. Wykorzystując, poza techniką woltamperometrii fali prostokątnej, woltamperometrię cykliczną oraz kulometrię potencjostatyczną wyznaczył liczbę elektronów biorących udział w procesie elektrodowym, stopień nieodwracalności procesu elektrodowego oraz stwierdził występowanie zjawisk towarzyszących reakcji elektrodowej takich, jak adsorpcja, kataliza oraz reakcje następcze. Wyniki tych badań, uzupełniających badania analityczne, podniosły niewątpliwie poziom naukowy omawianych prac.

Ważnym wątkiem w ocenianej rozprawie były badania mechanizmów procesów elektrodowych oraz kinetyki reakcji prowadzone pod kierunkiem kopromotora pracy, prof. Mirceskiego z Uniwersytetu w Skopie, specjalizującego się w zastosowaniach metod obliczeniowych oraz w modelowaniu mechanizmów procesów elektrodowych. Efektem tej owocnej współpracy był wchodzący w skład rozprawy doktorskiej artykuł opublikowany w *Electroanalysis* (23(2011)1365), poświęcony badaniom procesów zachodzących podczas nagromadzenia analitu na powierzchni WKER w postaci trudno rozpuszczalnego związku z rtęcią, a następnie w trakcie roztwarzania tego związku podczas katodowej polaryzacji elektrody w warunkach woltamperometrii fali prostokątnej.

W omawianej publikacji Autorzy zaproponowali mechanizm reakcji, w którym etap nagromadzenia analitu poprzedzony jest homogeniczną reakcją chemiczną, przekształcenia nieaktywnego elektrodowo substratu w reaktywny ligand pozostający z nim w równowadze. Podczas nagromadzenia reaktywny ligand tworzy trudno rozpuszczalny związek z rtęcią na powierzchni elektrody. W trakcie stripingu ligand jest uwalniany z powierzchni elektrody i w wyniku następczej reakcji chemicznej zostaje przywrócony stan równowagi pomiędzy aktywnym ligandem i nieaktywnym substratem.

Dla tak przyjętego modelu mechanizmu elektrodowego prof. Mirceski wyznaczył zależność funkcji prądowej Ψ od parametrów kinetycznych procesu elektrodowego i reakcji chemicznej w warunkach woltamperometrii fali prostokątnej. Mgr Guziejewski wykonał

natomiast wszystkie badania eksperymentalne oraz symulacje pozwalające ocenić wpływ badanych parametrów kinetycznych takich, jak szybkość reakcji elektrodowej, szybkość poprzedzającej i następczej reakcji chemicznej na wartość funkcji prądowej. Jako podstawowe narzędzie badawcze Doktorant zastosował technikę woltamperometrii fali prostokątnej niezwykle użyteczną w badaniach mechanistycznych w przypadkach, gdy reakcji elektrodowej towarzyszą zjawiska adsorpcji, a także chemiczne reakcje poprzedzające i następcze.

Rozważania teoretyczne zostały zweryfikowane wynikami eksperymentalnymi, polegającymi na badaniu efektów prądowych obserwowanych podczas katodowego roztwarzania trudno rozpuszczalnego kompleksu 6-merkaptopuryny-9-D-rybozydu z rtęcią, utworzonego na powierzchni elektrody podczas procesu nagromadzenia. Przebieg reakcji elektrodowej był również uzależniony od reakcji chemicznej tworzenia kompleksu 6-merkaptopuryny-9-D-rybozydu z jonami Ni(II), celowo wprowadzonymi do roztworu. Interpretacja eksperymentalnych zależności sygnałów woltamperometrycznych, ΔI_p od częstotliwości i stężenia Ni(II) i porównanie ich z danymi teoretycznymi pozwoliły Doktorantowi wyznaczyć stałe szybkości reakcji elektrodowej oraz reakcji chemicznych i w konsekwencji obliczenie stałej równowagi dysocjacji kompleksu Ni(II) z ligandem 6-merkaptopuryny-9-D-rybozydu. Wartość ta była zgodna z danymi wyznaczonymi innymi metodami.

Opracowanie modelu matematycznego wiążącego sygnał analityczny z kinetycznymi i termodynamicznymi parametrami złożonych procesów przebiegających w otoczeniu elektrody i w roztworze oraz potwierdzenie go na drodze eksperymentalnej zasługuje na wyróżnienie. Doktorant wykazał się dużą wiedzą i umiejętnościami, pozwalającymi na wykonanie szeregu skomplikowanych i czasochłonnych symulacji procesów elektrodowych, które okazały się niezbędnym narzędziem w badaniu mechanizmów i kinetyki reakcji.

Nie mam większych zastrzeżeń odnośnie strony merytorycznej oraz formy publikacji przedstawionych do oceny. Prace te zostały poddane gruntownej ocenie przed opublikowaniem a ewentualne braki i niedociągnięcia wytknięte być może przez recenzentów zostały zapewne usunięte lub poprawione przed ich wydaniem. Niemniej jednak, budzi moją wątpliwość poprawność zapisu równań reakcji (2), (3) i (14) w pracy opublikowanej w *Electroanalysis* (23(2011)1365). Poza tym, równanie (14) jest sprzeczne z zapisem reakcji dysocjacji kompleksu niklu (równanie 4 w *Autoreferacie*).

Przypuszczam na podstawie lektury publikacji wchodzących w skład rozprawy, że Doktorant doskonale posługuje się językiem angielskim, zarówno w mowie, jak i piśmie. Recenzent musi jednak podkreślić w tym miejscu, że chociaż jest pełen uznania dla osiągnięć Doktoranta, to język *Autoreferatu* nie budzi jego entuzjazmu. *Autoreferat* napisany w ojczystym języku zawiera wiele skrótów myślowych i nie jest niestety wolny od nieścisłości oraz błędów stylistycznych a nawet terminologicznych.

W tekście rozprawy Autor nazbyt często posługuje się żargonem, którego przykłady cytuję:

- „woda kranowa” (str. 15 i 16), zamiast wodociągowa,
- „klotianidyna bardzo łatwo adsorbuje się na powierzchni elektrody, przez co jest bardzo czuła na czas zateżania” (str. 13),
- „...wykonałem pełną charakterystykę mechanizmu za pomocą woltamperometrii fali prostokątnej” (str. 18),
- „region quasiodwracalny jest cechowany paraboliczną zależnością maksymalnych wartości wypadkowej funkcji prądowej od logarytmu wartości ξ ..” (str. 23),
- „oszacowanie metody quasiodwracalnego maksimum do estymacji standardowej stałej szybkości” (str. 23),
- „eksperymentalna analiza pojedynczej reakcji elektrodowej” (str. 23),
- „reakcja chemiczna z szybką ogólną kinetyką przekształca natychmiast reaktywny ligand z powrotem do nieaktywnej formy, co powoduje zmniejszanie się anodowego komponentu, a w konsekwencji spadek wysokości całkowitego sygnału woltamperometrycznego” (str. 25),
- „.. niskie wartości K dyktują małe ilości reaktywnego ligandu, dostępnego podczas etapu zateżania ..” (str. 26),
- „reakcje 3 i 4 tworzą razem mechanizm katodowego stripingu ..” (str. 29),
- „wpływ dwóch stałych szybkości chemicznych k_f i $k_{b,f}$ na sygnał woltamperometryczny jest okazywany przez dwa krytyczne parametry.” (str. 31),
- „dla badanych związków określiłem rodzaj elektrolitu podstawowego” (str. 32);
- „...sygnał katodowego stripingu jest komplikowany przez reakcję chemiczną” (str. 33).

Zdaniem recenzenta powszechnie przyjęty w środowisku polskich elektroanalityków termin „Woltamperometria fali prostokątnej..” byłby bardziej odpowiedni w tytule pracy zamiast „Woltamperometria z falą prostokątną..”. W opisie rysunku 3 na str. 21 pojawia się niezgodne z polską terminologią sformułowanie, a mianowicie „bezwymiarowy wynikowy

prąd piku $\Delta\Psi_p$ ”, zamiast „maksymalna wartość funkcji prądowej $\Psi = \Psi^f - \Psi^b$, wyznaczona metodą obliczeniową, przy założonym modelu reakcji elektrodowych i zastosowaniu techniki SWV”. Na stronie 33 *Autoreferatu* termin „rozpad liganda” należałoby zastąpić słowem przekształcenie liganda względnie przemiana w formę nieaktywną. Podobnie na str. 19 należałoby napisać, że następuje zubożenie stężenia liganda w warstwie przyelektrodowej na skutek tworzenia związku z rtęcią zamiast że „...*ligand jest zużywany*”.

Szkoda, że zostałem zmuszony do wypunktowania tych niezręczności językowych, ponieważ mam duże uznanie do dokonań i aktywności naukowej Doktoranta. Te usterki redakcyjne i skróty myślowe, mimo, że rozpraszają uwagę czytelnika, to nie utrudniają jednak zrozumienia tekstu.

Podsumowując chciałbym stwierdzić, że recenzowana rozprawa reprezentuje wysoki poziom naukowy i zawiera wiele elementów nowości. Tematyka pracy jest ciekawa, ważna i dobrze wkomponowana w światowy nurt badań elektroanalitycznych. Autor wykazał, że elektrochemiczne metody strippingowe oznaczenia wybranych pestycydów posiadają wysoką czułość i selektywność, co powoduje, że mogą znaleźć zastosowanie w analizie próbek rzeczywistych. Obszerne, nowatorskie i dobrze udokumentowane badania mechanizmów reakcji elektrodowych bez wątpienia zasługują na wyróżnienie, a interesujące wyniki tych badań zostały opublikowane w dobrych czasopismach o cyrkulacji międzynarodowej.

Oceniana rozprawa doktorska spełnia wszystkie wymagania stawiane przez ustawę o stopniach naukowych i wnioskuję o jej przyjęcie i dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu przed Radą Wydziału Chemii Uniwersytetu Łódzkiego.

Wysoki poziom naukowy rozprawy, zawarte w niej elementy nowości, szeroki zakres przeprowadzonych badań, ich oddźwięk w środowisku naukowym i istotny wkład w rozwój wiedzy dotyczącej mechanizmów elektrodowych upoważniają mnie do zgłoszenia wniosku o jej wyróżnienie.



Andrzej Bobrowski