



AGH AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki

Prof. dr hab. Andrzej Bobrowski

e-mail: abobrow@agh.edu.pl

Kraków, 19 sierpnia 2015

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Marioli Brycht pt:

„Elektrody nowej generacji jako narzędzie w woltamperometrycznym oznaczaniu związków biologicznie czynnych” wykonanej na Wydziale Chemii Uniwersytetu Łódzkiego pod kierunkiem promotor, dr hab. Sławomiry Skrzypek, prof. UŁ i kopromotor, prof. dr Valerii Guzsvany z Uniwersytetu w Nowym Sadzie w Serbii.

Przedłożona do oceny rozprawa doktorska mgr Marioli Brycht stanowi spójny tematycznie zbiór publikacji obejmujący 7 oryginalnych prac badawczych poprzedzony 67-stronicowym wstępem, zawierającym obszerne omówienie tych prac i życiorys naukowy Doktorantki. Z zestawienia Jej osiągnięć naukowych wynika, że opublikowała ponadto 4 artykuły w czasopismach zagranicznych oraz jest współautorem 47 doniesień prezentowanych w formie komunikatów lub plakatów na konferencjach międzynarodowych i krajowych. Sumaryczny indeks cytowań Jej prac, IF wynosi 30,2 a liczba cytowań niezależnych 18 ($H = 4$). Podane dane bibliometryczne są imponujące w przypadku młodego badacza, który ukończył studia w 2012 roku. Na podkreślenie zasługuje też aktywność Doktorantki w pozyskiwaniu grantów badawczych dla młodych naukowców sponsorowanych przez macierzystą Uczelnię, a także uzyskanie w roku bieżącym grantu NCN, na finansowania badań własnych w ramach projektu Preludium 8 dla doktorantów. Mgr Brycht kilkakrotnie uczestniczyła w stażach zagranicznych i krajowych w ramach programów międzynarodowych Erasmus i CEEPUS w ośrodkach uniwersyteckich w Trondheim (Norwegia), Nowym Sadzie (Serbia), Nowej Goricy (Słowenia), Pradze (Czechy) i Lublinie a efektem tych pobytów są

wspólne prace naukowe z naukowcami z Serbii, Turcji i Czech, stanowiące znaczącą część Jej pracy doktorskiej. W szczególności współpraca z zespołem prof. Guzsvany, kopromotora pracy doktorskiej była niezmiernie owocna.

Załączone do rozprawy prace ukazały się drukiem w latach 2012 - 2015 w renomowanych czasopismach z Listy Filadelfijskiej o wysokich współczynnikach cytowań w przedziale 1,8 do 4,1 o tematyce elektrochemicznej (*Electrochimica Acta*, *Journal of Electroanalytical Chemistry*) i analitycznej (*Talanta*). Wprawdzie prezentowane prace były wykonane przez duże, w większości międzynarodowe zespoły badawcze to jednak Doktorantka była pierwszym autorem wszystkich siedmiu publikacji, w czterech autorem korespondencyjnym a dołączone do dysertacji oświadczenia 19 współautorów nie pozostawiają wątpliwości, że była też wiodącym współautorem tych publikacji i miała dominujący udział w wykonywaniu części eksperymentalnej oraz opracowaniu wyników.

Głównym przedmiotem zainteresowań naukowych Doktorantki jest wykorzystanie metod woltamperometrycznych do oznaczenia związków biologicznie czynnych takich, jak wybrane pestycydy oraz leki z zastosowaniem relatywnie nowych elektrod: amalgamatowych (Hg(Ag)FE) i diamentowych domieszkowanych borem (BDDE). Autorka nie ograniczyła się wyłącznie do prac analitycznych, rozszerzając zakres badań o charakterystykę procesów fizykochemicznych zachodzących pomiędzy badanymi analitami a elektrodą roboczą, ocenę odwracalności procesu elektrodowego i przebiegu reakcji elektrodowej. Wysoko oceniam komentarz do publikacji stanowiących podstawę rozprawy doktorskiej i omówienie otrzymanych rezultatów i osiągnięć Doktorantki. To omówienie nie sprowadza się do streszczenia poszczególnych prac tylko zawiera ich ogólne podsumowanie i dyskusję wyników.

W pracach analitycznych Autorka wykorzystuje dwie metody oznaczenia: woltamperometrię bezpośrednią fali prostokątnej (SWV), a także adsorpcyjną woltamperometrię stripingową (SW-AdSV) w przypadku oznaczenia związków o właściwościach powierzchniowo-aktywnych. Ta druga metoda zapewnia znacznie większą czułość i osiągnięcie niższych granic detekcji, umożliwiającą oznaczenie zawartości śladowych. Badania analityczne polegały głównie na doborze optymalnego składu roztworu podstawowego oraz parametrów instrumentalnych takich, jak czas i potencjał zateżenia, warunki aktywacji stosowanych elektrod, a także częstotliwość i amplituda modulującej fali prostokątnej, umożliwiającą osiągnięcie dobrze ukształtowanych sygnałów analitycznych oraz wysokiej czułości oznaczenia. Skuteczność opracowanych metod Doktorantka ilustruje oznaczając zawartość badanych związków w wodach naturalnych i produktach rolnych po

uprzednim wprowadzeniu do nich znanych ilości analitu. Z kolei prawdziwość stosowanych procedur oszacowuje wyznaczając wartość odzysku metodą dodatku wzorców, a także w przypadku nitenpyramu i tiakloprydu stosując wysokosprawną chromatografię cieczową jako metodę porównawczą. Badania odzysku są powszechnie stosowane, również przez recenzenta, do walidacji metod elektroanalitycznych, jednak zespół prof. Kościelniaka z Wydziału Chemii UJ wykazał, że nie zawsze 100% wartość odzysku, wyznaczona w sposób ekstrapolacyjny metodą dodatku wzorca pozwala na rzetelną ocenę prawdziwości wyników analitycznych. Nie jest to uwaga krytyczna dotycząca ocenianej rozprawy tylko zasygnalizowanie problemu związanego z niejednoznacznością informacji uzyskiwanych na podstawie wartości odzysku.

W Tabeli 3 na str. 28 zostały zestawione charakterystyki metrologiczne opracowanych metod oznaczania, takie jak zakres liniowości i granica wykrywalności badanych związków stosując zarówno techniki woltamperometrii bezpośredniej jak i AdSV. Jak wynika z prezentowanych w tym zestawieniu danych, metodą AdSV można oznaczyć klotianidynę, cyjazofamid i paroksetynę, związki adsorbujące się na powierzchni elektrody na poziomie stężeń $7 \times 10^{-7} \text{M} - 4 \times 10^{-6} \text{M}$ z granicami detekcji na poziomie $10^{-8} \text{M} - 10^{-7} \text{M}$. Natomiast w wartościowej i interesującej pracy dotyczącej badania fenoksanilu i opublikowanej w *Journal of Electroanalytical Chemistry* 738(2015)69, wyznaczony zakres liniowości oznaczenia fenoksanilu wynosił $10^{-10} \text{M} - 10^{-9} \text{M}$ a granica detekcji $2,8 \times 10^{-11} \text{M}$ (Tabela 3), czyli na poziomie o cztery rzędy stężeń niższym niż dla pozostałych związków o właściwościach adsorpcyjnych. Szkoda, że nie znalazłem ani w oryginalnej publikacji ani w komentarzu do Tabeli 3 próby wyjaśnienia tak ogromnych różnic w wartościach granic wykrywalności i w konsekwencji możliwości analitycznych AdSV procedur oznaczania stężeń śladowych badanych związków. Takie wyjaśnienie byłoby niezmiernie ciekawe. Można przypuszczać, że nie tylko adsorpcja fenoksanilu, ale również dodatkowe efekty, np. katalityczne mogą być powodem dużego wzmocnienia sygnału analitycznego, umożliwiającego oznaczenie tak niskich stężeń tego związku.

Badania procesów elektrodowych koncentrują się głównie na analizie parametrów woltamperometrycznych krzywych cyklicznych badanych związków, pozwalających na określenie odwracalności procesów oraz na sporządzeniu zależności prądu piku od szybkości polaryzacji umożliwiającej stwierdzenie czy proces jest wyłącznie dyfuzyjny czy też analit ulega również adsorpcji na powierzchni elektrody. W niektórych publikacjach, zawarte są też wyniki bardziej zaawansowanych badań procesu adsorpcji cyjazofamidu i fenoksanilu w

oparciu o pomiary wartości pojemności różniczkowej warstwy podwójnej oraz potencjału ładunku zerowego uzyskane we współpracy z badaczami z UMCS.

Jako wartość dodaną, w dwu publikacjach załączonych do rozprawy przedstawiono również interesujące i wartościowe badania korozji metalowych narzędzi ogrodniczych i rolniczych zachodzącej w wyniku kontaktu z pestycydami posiadających właściwości żrące. Celem tych badań było oszacowanie parametrów elektrochemicznych charakteryzujących procesy korozji próbki stali nierdzewnej, stosowanej do produkcji narzędzi rolniczych w środowisku roztworu chlorku sodowego zawierającego badane pestycydy. Jako techniki badawcze stosowano metody potencjometryczną, woltamperometryczną i spektroskopii impedancyjnej, zapewniające największe możliwości rzetelnego wyznaczania parametrów korozyjnych. Stwierdzenie, że badane pestycydy, fludioksonil i fenfural polepszają odporność stali na korozję wżerową i działają jako inhibitory korozji stanowią nieoczekiwany i cenny wniosek z tych badań.

Syntetyczne omówienie w rozprawie opublikowanych wyników badań jest przejrzyste, napisane ładnym i zrozumiałym językiem, dobrze przybliżając czytelnikowi tematykę rozprawy. Autorka przedstawiła również bogate i dobrze dobrane piśmiennictwo związane z tematyką rozprawy obejmujące 97 pozycji literaturowych.

W rozprawie nie natrafiłem na poważniejsze błędy i niedociągnięcia poza drobnymi błędami edytorskimi. Nie mam również zastrzeżeń merytorycznych związanych z metodyką pomiarową i warunkami prowadzenia doświadczeń. Analiza tekstu rozprawy wskazuje, że Doktorantka doskonale opanowała warsztat eksperymentalny i dobrze orientuje się w podstawowych problemach elektroanalizy.

W skład rozprawy wchodzi prace opublikowane w prestiżowych, zagranicznych czasopismach o wysokim IF, które zostały poddane wnikliwej ocenie recenzentów. Dlatego też, większość ewentualnych niedociągnięć i braków w dostarczonych przez zespoły badawcze, w których uczestniczyła Autorka, manuskryptach zostały na etapie przygotowania do druku wyeliminowane lub uzupełnione.

W Autoreferacie opracowanym w języku ojczystym oraz dołączonych publikacjach można znaleźć jedynie bardzo nieliczne, drobne potknięcia merytoryczne i językowe, które z obowiązku recenzenta pozwolę sobie wymienić:

- ✓ pewna niekonsekwencja jest związana z podaniem na stronie 12 jako konstruktorów elektrody Hg(Ag)FE profesorów Basia i Kowalskiego a w odnośniku do tej informacji zacytowanie patentu, którego wyłącznym autorem był prof. Z. Kowalski. Wystarczyło

uzupełnić tę informację o odnośnik do pracy doktorskiej B. Basia względnie o wspólną publikację obu pomysłodawców elektrody.

- ✓ rażą nieco takie wyrażenia i terminy, jak: „intensywność prądów pików” (str. 12), czy też „morfologia pików” (str. 23).
- ✓ polscy analitycy dbający o poprawność językową zalecają zastąpienie stosowanego w rozprawie i niezbyt zgrabnego terminu „elektroda pracująca” terminem elektroda robocza.
- ✓ we wspomnianej już wcześniej publikacji na temat oznaczania ultraślądów fenoksanilu (*Journal of Electroanalytical Chemistry* 738(2015)69) wykres kalibracyjny, I_p vs c_{Fen} nie przechodzi przez początek układu współrzędnych (Rys. 5a) a wyraz wolny w równaniu regresji ma bardzo wysoką wartość (Tabela 2). W takim przypadku stosowanie metody dodatków wzorca do oznaczenia stężenia analitu (Tabela 4, Rys. 7b) może być przyczyną dużych błędów oznaczenia. Ponadto, wartości LOD i LOQ są moim zdaniem przeszacowane. Bardziej poprawny sposób oszacowania tych parametrów powinien uwzględnić wartość ślepej próby, tzn. $\text{LOD} = \text{ślepa próba} + 3\text{SD}/b$.

Wymienione powyższe uwagi w najmniejszym stopniu nie umniejszają mojej wysokiej oceny recenzowanej rozprawy.

Podsumowując uważam, że rozprawa posiada wszystkie wymagane od pracy doktorskiej elementy: jasno sprecyzowany cel, spójną tematykę, bardzo obszerny i poprawnie zinterpretowany materiał eksperymentalny. Doktorantka wykazała się dobrą znajomością literatury, świetnym opanowaniem warsztatu pomiarowego, dużą inwencją w planowaniu eksperymentów i doborze ośrodków naukowych, w których wykonywała poszczególne badania, a także umiejętnością pracy w dużych międzynarodowych zespołach. Nie ograniczała się w badaniach do technik elektrochemicznych, lecz umiejętnie wykorzystywała inne metody instrumentalne, głównie chromatografię ciekłą oraz techniki spektroskopowe i mikroskopowe (SEM, AFM).

Wszystkie naukowe opracowania Doktorantki, zawierają szereg elementów nowości i stanowią wkład do nauki światowej. Efektem badań wykonanych przez mgr Brycht w ramach pracy doktorskiej oraz w ramach realizowanych innych projektów badawczych jest imponujący dorobek publikacyjny. Jej osiągnięcia organizacyjne oraz aktywność naukowa są również godne pochwały.

Oceniana rozprawa spełnia z nawiązką ustawowe i zwyczajowe wymogi stawiane pracom doktorskim. Z pełnym przekonaniem wnioskuję o jej dopuszczenie do publicznej obrony przed Radą Wydziału Chemii Uniwersytetu Łódzkiego.

Wysoki poziom naukowy rozprawy, zawarte w niej elementy nowości, szeroki zakres przeprowadzonych badań, a także znaczący dorobek publikacyjny Doktorantki upoważniają mnie do zgłoszenia wniosku o jej wyróżnienie.

Andrzej Bobrowski