



UNIwersytet
Warszawski

Wydział Chemii



Dr hab. Beata Krasnodębska-Ostręga
Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego
Pracownia Chromatografii i Analityki Środowiska
ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa
Tel: (22) 5526375, Fax: (22) 5526434
bekras@chem.uw.edu.pl

20 sierpnia 2018 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr Justyny Węgiel

„Wytwarzanie i zastosowanie ceramicznych elektrod węglowych do oznaczania wybranych związków biologicznie czynnych”

Rozprawa doktorska Pani mgr Justyny Węgiel zaprezentowana została w układzie 27 stronicowego komentarza, nazywanego dalej w recenzji *Wprowadzeniem*, opisem sylwetki naukowo-społecznej Doktorantki oraz dołączonymi wydrukami 4 (czterech) opublikowanych oryginalnych prac w indeksowanych czasopismach naukowych. Co oczywiście obowiązująca ustawa o stopniach i tytułach naukowych dopuszcza w artykule 13 punkcie 2 – cyt. „*Rozprawa doktorska może mieć formę spójnego tematycznie zbioru artykułów opublikowanych*”. Publikacje wchodzące w skład recenzowanego *cyklu publikacji* poprzedzonej *Wprowadzeniem* stanowią wysoce monotematyczny *cykl publikacji*, w których Doktorantka jest pierwszym autorem. Praca doktorska została zrealizowana w Zakładzie Elektroanalizy i Elektrochemii Katedry Chemii Nieorganicznej i Analitycznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Łódzkiego w Łodzi. Rolę promotora tej rozprawy pełniła dr hab. Sławomira Skrzypek prof. UŁ a rolę promotora pomocniczego dr Barbara Burnat.

Recenzowana rozprawa doktorska dotyczy zaprojektowania i charakterystyki fizykochemicznej ceramicznych elektrod węglowych modyfikowanych w całej objętości, nazywanych przez Autorkę czujnikami. Modyfikacje elektrod polegały na domieszkowaniu podstawowego materiału elektrodowego, czyli węgla innym materiałem przewodzącym tj. nanorurki węglowe, glinokrzemianem włóknistym – ferrirytem, tlenkiem bizmutu w formie nanocząstek czy upochnionego tlenkiem grafenu. Działania te miały na celu stworzenie stabilnego, o powtarzalnej oraz odtwarzalnej pracy czujnika, charakteryzującego się dobrymi



parametrami analitycznymi, tj. niska granica wykrywalności, dobra czułość i powtarzalność oraz szeroki zakres liniowej odpowiedzi czujnika na zawartość analitu w roztworze próbki w dobranym elektrolicie podstawowym. Proponowane elektrody pracujące vel robocze w połączeniu z różnymi odmianami techniki woltamperometrycznej miały spełniać rolę wysoce selektywnego czujnika na związki aktywne biologicznie. Oznaczano zawartość 4-chloro-3-metylofenolu, estradiolu, kwasu syringowego oraz kwasu galusowego. Autorka podjęła trud scharakteryzowania elektrochemicznego oraz analitycznego proponowanych czujników. Ocena powierzchni elektrod została wykonana z wykorzystaniem kilku odmian mikroskopii elektronowej. Mocną stroną tej rozprawy doktorskiej stanowi bardzo rzetelna optymalizacja parametrów fizykochemicznych samego pomiaru woltamperometrycznego. Pani mgr Węgiel przeprowadzała także, ocenę „przydatności analitycznej” proponowanych metodyk, włącznie z analizą naturalnych próbek, niestety w większości przypadków domieszkowanych analitem.

Uwagi szczegółowe dotyczące recenzowanej rozprawy naukowej Pani mgr Justyny Węgiel przedstawię zgodnie z spisem treści przedawnionym na stronie 5. ww. pracy.

Zgadzam się z Autorką, że metody elektrochemiczne mogą być alternatywą do technik spektralnych w i bez połączeniu z chromatografią cieczową. Trzeba mieć świadomość, że metody sprzężone pozwalają na bardzo szybkie i kompleksowe analizy, ale elektrochemia może być metodyką wykorzystywana w walidacji ww. metodyk. Dysponowanie metodą o innej podstawie fizykochemicznej analizy jest wręcz pożądane, szczególnie, gdy nie dysponuje się materiałem odniesienia o certyfikowanej zawartości analitu w badanej matrycy. Praktycznie jedynie elektrochemia oferuje równie atrakcyjne parametry analityczne. Etap zatężania analitu na powierzchni elektrody, wykorzystanie selektywnej adsorpcji, czy efektów katalitycznych stawia woltamperometrię na równi z spektrometrią mas. Autorka proponuje elektrody pracujące wykonane z materiałów wpisujących się w trend „zielonej chemii analitycznej”.

Na stronie 8. pojawia się „pragnienie elektrochemików” - cyt. „*aby zaproponowany czujnik wykazywał odnawialną powierzchnię*”, a jednocześnie stwierdza kilka wierszy poniżej, że - cyt. „*powierzchnia tak przygotowanych czujników może być odnawiana poprzez proste polerowanie na odpowiednim materiale*”. Czy, aby na pewno zwykle polerowanie na



papierze polerskim może zagwarantować powtarzalną powierzchnię, szczególnie, jeżeli celem jest wykorzystanie krzywej kalibracji, jako metody oznaczania ilościowego analitu?

Na stronie 10. Autorka przedstawiła przygotowanie podstawowego materiału elektrodowego. Metodyka ta jest znaną i jest uznanym sposobem przygotowania ceramicznej elektrody węglowej, opisanej w 2008 roku przez Cabell-Carramolino i Peti-Dominguez'a. W tabeli 1 na str. 11 zestawione zostały przeprowadzane modyfikacje i ich wariacje. Kolejne dwie strony to syntetyczny opis aparatury.

Strona 14 rozpoczyna przedstawienie wyników eksperymentów i ich analizy statystycznej. Kolejne podrozdziały: 3.1, 3.2, 3.3 oraz 3.4 były podobne w schemacie prezentacji uzyskanych wyników i wyciągniętych wniosków, jak i odpowiadające im publikacje: D1, D2, D3 i D4, odpowiednio. Akapit o danych literaturowych, akapit o charakterystyce powierzchni z wykorzystaniem mikroskopii elektronowej, akapit o ocenie charakterystyce elektrochemicznej wchodzi w skład tych podrozdziałów. Kończy je opis analitu i efektów analizy ilościowej danego analitu. W *Wprowadzeniu*, jak i w publikacjach zabrakło mi oceny „potrzeb analitycznych”, czyli podania zawartości lub stężenia analitu w naturalnie występujących próbkach wód, pastylkach leków, czy napojach, a także porównania ich z możliwościami proponowanego czujnika. Ocena powierzchni elektrody vel czujnika była oceniana zwykle jakościowo lub półilościowo, brakowało liczb. Tak, jak pisałam mocną stroną tej rozprawy jest charakterystyka fizykochemiczna elektrody ceramicznej modyfikowanej lub nie. Z własnego doświadczenia wiem, jak wiele wysiłku i cierpliwości wymagają takie badania, ale uważam, że aspekt aplikacyjny wymaga poszerzenia. Tu odzywa się we mnie elektrochemik vel analityk aplikacyjny, dla którego celem jest zaproponowanie kompletnej procedury. Ten aspekt polecam w dalszych pracach, gdyż próbki o złożonych matrycach środowiskowych to inna jednorodność, nie przewidywalny skład, co znacząco wpływa na równowagi w obrębie powierzchni elektrody, to za każdym razem nowe chemiczne wyzwanie. Walidacja odbywała się jedynie na podstawie określania tzw. odzysku dodanego w czystej postaci analitu. Test ten powinien być robiony na co najmniej 3 poziomach stężeń pokrywających zakres liniowości metodyki. Zabrakło porównania między-metodycznego np. z metodą sprzężoną – rozdzielanie chromatograficzne z detekcją



spektrometrem mas lub spektrometrem UV-Vis. Co w przypadku zaproponowanych analitów jest rutynową procedurą ilościową. W ocenie analitycznej procedur, zarówno w *Wprowadzeniu* (np. str. 24), jak i publikacjach (np. D1) mylona jest GW z czułością metody; technika może być czuła, ale mieć wysokie granice wykrywalności. W tekście *Wprowadzenia*, jak i pracach pojawia się słowne określenie selektywności – cyt. str. 27 „stosunkowo dobra selektywność”. W pracy nazwanej D4 (tab. 2 w D4) została zamieszczona rzetelna analiza wpływu interferentów na sygnał analitu, ale jedynie dla równo-molowego i 10.krotnego nadmiaru związku potencjalnie wpływającego na odczyt sygnału analitu. Zabrakło wyjaśnienia, czy przebadane nadmiary substancji interferujących są występującymi w próbkach naturalnych np. w winie. Mam jednak świadomość, że prace głównie dotyczą metodyki przygotowania, modyfikowania i uzyskania optymalnego sygnału analitycznego (optymalizacja składu i pH elektrolitu podstawowego, czy woltamperometrycznych parametrów). *Podsumowanie* jest zwięzłe, ale zawiera istotne stwierdzenie, które podczas czytania publikacji może umknąć, że modyfikacje i specjalna konstrukcja elektrody pozwoliła na wyeliminowanie istotnego problemu w elektrodach o korpusie teflonowym lub epoksydowym, podczas suszenia materiału elektrodowego, wyeliminowano niekontrolowane i lokalne obkurczanie materiału oraz rozszczelnienie w korpusie. W *Wprowadzeniu*, jak i publikacjach zabrakło mi dyskusji dotyczącej stosowania prostej kalibracyjnej versus wielokrotny dodatek wzorca (oczekuję krytycznej dyskusji tego zagadnienia na obronie). Możliwość zastosowania krzywej kalibracyjnej zwiększyłoby stosowalność proponowanych czujników w środowiskowym monitoringu wód, czy ocenie jakości win (zawartość antyutleniaczy).

Zacytowana literatura składała się ze znacznej ilości publikacji (58 cytowań w *Wprowadzeniu*), rozdział 5 jest to spis zawierający publikacje anglojęzyczne i jest on częściowo spójny oraz komplementarny do cytowań w pracach załączonych w cyklu.

Uwagi dotyczące *Wprowadzenia* chciał zakończyć komentarzem, że czytając tę część rozprawy było mi trudno poszukiwać szczegółowych danych w załączonych publikacjach. Konkretnie „linkowanie” do szczególnych fragmentów złączników ułatwiłoby podążanie za myślą Autorki.



Moje uwagi edytorskie nie rzutują na końcowy wniosek dotyczące oceny merytorycznej rozprawy. *Wprowadzenie* czyta się dobrze, praktycznie nie ma zapożyczeń. Ogólnie oceniając język rozprawy za poprawny a i szata graficzna pracy doktorskiej jest estetyczna i przyjazna czytelnikowi. Uwagi edytorskie nie są aż tak istotne, aby wpływały na przyjemność czytania. Jednak muszę odnotować stosowanie anglojęzycznych skrótów tj. LOD, czy LOQ w tabelach i w kilku fragmentach tekstu. W przypadku, gdy w języku polskim funkcjonują ugruntowane odpowiedniki tj. granica wykrywalności (GW) i granica oznaczalności (GO) powinno się je stosować. Pisząc w języku polskim powinno się stosować pojęcie czujniki, co Autorka głównie czyni, a nie sensory (str. 21, pierwszy akapit). Co prawda istnieją już w polskojęzycznych publikacjach określenie dawniej stosowane na tego typu elektrodę, jest to elektroda wskaźnikowa, ale język jest żywy.

Ostania część rozprawy stanowi rozdział 7, który zawiera wydruki 4 publikacji naukowych, gdzie odnotowuję, że Autorka jest pierwszym autorem. Zapoznałam się z pracami, pomimo, że prace były recenzowane przez kilku recenzentów to nasunęło mi się kilka uwag i pytań. Z racji roli recenzenta pracy doktorskiej Pani mgr Justyny Węgiel z obowiązku i ciekawości naukowej je odnotowuję. Zauważyłam, że prezentacja w tekście, jak i w formie graficznej szeregu parametrów, pomimo komentarza, że powtarzano pomiar 5 krotnie sugeruje jednokrotny pomiar, gdyż brakuje niepewności ich wyznaczenia (D1 Fig. 5, czy D2 Fig. 6). W przypadku tak szykowanych elektrod wyraźnie powinno być rozdzielona analiza 5.krotna na jednej elektrodzie i 3.krotna na kilku elektrodach. Praktycznie wszystkie elektrody wymagały polerowania przed kolejnymi pomiarami. Powierzchnia elektrod modyfikowanych wykazywała zwiększony parametr chropowatości, co zwiększało powierzchnie elektrody. W rozdziałach dotyczących tego typu badań we wszystkich pracach jest jedynie jakościowy opis. Praktycznie wszystkie próbki wykorzystane do celów aplikacyjnych proponowane w ramach tych czterech publikacji były domieszkowane czystą formą analitu, a treść pracy sugeruje aplikacje w próbkach naturalnych (nie *real sample* D4). W publikacji dotyczącej estradiolu (D2 Tab. II) (hormony to ważne substancje z punktu widzenia monitoringu wodnego środowiska) zestawiono granice wykrywalności i oznaczalności dla metodyk opartych jedynie na stałych elektrodach węglowych. Bardzo



powszechnie stosowane procedury oparte na rozdzielaniu techniką chromatografii i oznaczeniu zawartości tego hormonu spektrometrem mas ($GW \cong 4 \cdot 10^{-10}$ mol /L), czy spektrometrem UV-Vis ($GW \cong 5 \cdot 10^{-7}$ mol /L) zostały pominięte. Praca dotycząca modyfikacji nanocząsteczkami tlenku bizmutu wydaje się być najciekawsza i dobrze napisana. Praca zawiera znaczne błędów (Fig. 5) na graficznych prezentacjach wyników oraz przeprowadzoną analizę testu odzysku podczas walidacji metody oznaczania kwasu syringowego (pochodnej kwasu galusowego). Z racji podobieństwa do kwasu galusowego powinien być dodany do badanych interferentów, ale za bardzo pozytywne działanie uważam dołączenie sprawdzenia wpływu związków powierzchniowoczynnych, które mogą znajdować się w zanieczyszczonych wodach. Co do pracy dotyczącej kwasu galusowego mam jedynie uwagę, że brakuje podania potrzeb analitycznych oraz stwierdzenia, czy proponowana metodyka gwarantuje ich realizację, a także ilości o ilości pomiarów wchodzących do statystycznej ewaluacji parametrów analitycznych tej metodyki.

Pani mgr Węgiel po liście odnośników przedstawiła swój dorobek naukowy i doświadczenie zawodowe. Prace wchodzące w skład *cyklu publikacji* to dwie wysoko oceniane czasopisma: Sensor and Actuators B: Chemical IF=5,667 i Microchimica Acta IF=5,705 oraz dwie dobrze oceniane czasopisma: Journal of the Electrochemical Society IF=3,235 oraz Diamond and Related Materials IF=2,332. Liczba współautorów jest nie duża, mieści się z zakresie od 3 do 6, istotne jest to, że Doktorantka jest pierwszym autorem. Co prawda zabrakło oświadczeń współautorów o ich udziale w pracach nad publikacjami z recenzowanego „spójnego tematycznie zbioru artykułów opublikowanych”, ale z racji pozycji Doktorantki na liście współautorów i odmiennej tematyki badawczej Promotora Pomocniczego Pani dr Barbary Burnat można przyjąć istotny udział w tworzeniu tych publikacji. Prace niewchodzące w skład rozprawy doktorskiej to 2 rozdziały w polskojęzycznych monografiach oraz 7 anglojęzycznych recenzowanych oryginalnych publikacji o istotnym stopniu propagacji. Pani Węgiel jest współautorem 9 komunikatów ustnych (w tym na 4 konferencjach międzynarodowych) i 10 plakatów prezentowanych na naukowych konferencjach (w tym na 1 konferencji międzynarodowej). Szkoda, że przy tak szczegółowym spisie nie zostało zaznaczone, które wystąpienia były prezentowane przez



UNIwersytet
Warszawski

Wydział Chemii



Doktorantkę osobiście. Aktywność naukowa, jak i aktywności na rzecz Wydziału Chemii Uniwersytetu Łódzkiego został wielokrotnie zauważony przez różne gremia, o czym świadczą 4 staże naukowe, 3 nagrody uniwersyteckie oraz lista działalności organizacyjnej.

Pomimo moich powyższych sugestii i uwag merytorycznych, które mają charakter dyskusyjny (oczekuję krytycznej dyskusji z nimi na obronie), chciałbym wyrazić moje uznanie dla pracy eksperymentatorskiej Pani mgr Węgiel, doświadczenia były dobrze zaplanowane i wykonane. Chciałam także podkreślić wysokie znaczenie naukowe uzyskanych wyników i ocenić recenzowaną przeze mnie pracę doktorską bardzo wysoko. Jednocześnie stwierdzam, że praca Pani mgr Justyny Węgiel w pełni spełnia kryteria ustawowe stawiane rozprawom doktorskim w zakresie nauk chemicznych, zdefiniowanych w art. 13 tej ustawy. Wnoszę o dopuszczenie doktorantki do publicznej dyskusji nad rozprawą.

Dodatkowo wnioskuję o nadanie wyróżnienia tej rozprawie. Rozprawa jest spójna tematycznie, ma cechy przemyślanego eksperymentu, jest skonkludowana czterema oryginalnymi pracami opublikowanymi w liczących się czasopismach naukowych. Rozprawa doktorska zawiera znaczne novum naukowe, wyniki dotyczą wytworzenia i scharakteryzowania układów pomiarowych (mono-czujników) mający wysoki potencjał aplikacyjny w badaniach środowiskowych.

Beata Krasnodębska-Ostręga