

dr hab. inż. Bogusław Baś
Katedra Chemii Analitycznej
tel. (12) 617 25 29; 604 616 574
e-mail: bas@agh.edu.pl

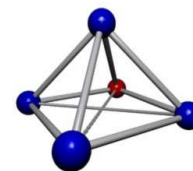
Kraków, dn. 26.07.2012

OPINIA

o rozprawie doktorskiej mgr Sylwii Smarzewskiej pt. „Elektrody przyjazne środowisku w woltamperometrii związków organicznych” wykonanej w Zakładzie Analizy Instrumentalnej Katedry Chemii Nieorganicznej i Analitycznej na Wydziale Chemii Uniwersytetu Łódzkiego pod kierunkiem prof. dr hab. Witolda Ciesielskiego oraz promotora pomocniczego dr Sławomiry Skrzypek

Współczesna analityka chemiczna wymaga precyzyjnych instrumentów, do których niewątpliwie zaliczyć należy czujniki chemiczne. W dziedzinie elektroanalizy reprezentowanej przez Doktorantkę fundamentalne znaczenie odegrały czujniki rtęciowe, przede wszystkim kąpiąca i wisząca elektroda rtęciowa. Od lat duże zainteresowanie wzbudzają także błonkowe elektrody rtęciowe wytwarzane przez mechaniczne lub elektrolityczne nałożenie cienkiego filmu rtęci na metaliczne, amalgamatowe lub węglowe podłoże. Charakterystyczny bardzo wysoki stosunek powierzchni błonkowej elektrody rtęciowej do jej objętości oraz ograniczony obszar dyfuzji zatężanego metalu zapewniają wyjątkowo wysoką czułość i rozdzielczość rejestrowanych sygnałów. Krótki czas życia oraz istotna zmienność sygnału, wywołana fizycznym i chemicznym oddziaływaniem elementów badanego środowiska, sprawia że wciąż aktualne są poszukiwania nowych rozwiązań czujników, a także metod ich modyfikacji i regeneracji. Równie ważne są badania obejmujące procesy chemiczne oraz reakcje elektrodowe sprzyjające poprawie czułości i selektywności oznaczania konkretnych indywidualów w próbkach rzeczywistych.

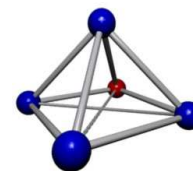
Głównym celem ocenianej dysertacji doktorskiej są kompleksowe badania użytkowych i metrologicznych właściwości odnawialnej, błonkowej elektrody amalgamatowej oraz niektórych właściwości elektrod węglowych; dyskowej i drukowanej elektrody grafitowej modyfikowanej konkanwaliną A. W tym aspekcie na uwagę zasługują również oryginalne propozycje kilku nowych, woltamperometrycznych metod oznaczania dinotefuranu, blastycydyny S i proguanilu. Uważam, iż tematyka badań podjęta przez Autorkę jest ważna i lokuje się w głównym nurcie aktualnie prowadzonych badań elektrochemicznych.



Praca przedstawiona w klasycznym układzie na **182** stronach składa się z części literaturowej, części eksperymentalnej, aneksu specyfikującego instrumentalne warunki przeprowadzonych pomiarów oraz bibliografii liczącej **153** pozycje literaturowe. **105** rysunków i **75** tabel zamieszczonych w części eksperymentalnej stanowi bardzo dobre udokumentowanie części badawczej. Załączony wykaz **5** spójnych tematycznie publikacji oraz **6** wystąpień konferencyjnych, których Doktorantka była współautorem, świadczy o Jej dużej aktywności naukowej oraz rzetelności podejmowanych przez nią badań.

W części literaturowej Autorka w zwięzły i kompetentny sposób omawia i porównuje różne ciekłe i stałe elektrody pracujące stosowane w woltamperometrii, w tym między innymi kropłowe elektrody rtęciowe, dyskowe i pierścieniowe elektrody metaliczne, węglowe i diamentowe, a także mikroelektrody. Odwołuje się do przykładów konstrukcji oraz metod wytwarzania i regeneracji elektrod błonkowych z filmem różnych metali i amalgamatów. Wskazuje także możliwości chemicznej modyfikacji powierzchni elektrod. Ponadto charakteryzuje stosowane techniki pomiarowe oraz chemiczne właściwości syntezowanych i oznaczanych przez nią związków organicznych. Stwierdzam, iż przedkładane informacje bardzo dobrze przybliżają czytelnikowi problematykę rozprawy doktorskiej i stanowią dobre wprowadzenie do jej części eksperymentalnej. Bogaty przegląd oryginalnej literatury obejmuje 130 pozycji bibliograficznych.

Starannie zaplanowana i konsekwentnie zrealizowana część doświadczalna, obejmuje w pełni satysfakcjonujące opisy dotyczące stosowanej aparatury, używanych odczynników, metodologii przygotowania próbek oraz wytwarzania, modyfikacji i regeneracji stosowanych w pracy elektrod stałych i błonkowych. W odrębnych rozdziałach Autorka przedstawia szczegółowe opisy dotyczące między innymi wyjaśnienia mechanizmu utleniania chlorku metylotiometylocholinoliniowego na elektrodzie GCE, oznaczania glukozy za pomocą paskowej, drukowanej elektrody grafitowej modyfikowanej konkanawaliną A oraz zastosowania odnawialnej, błonkowej elektrody amalgamatowej w woltamperometrycznym oznaczaniu dinotefuranu, blastycydyny S i proguanilu w próbkach spożywczych oraz moczu ludzkim. Niewątpliwie realizacja założonych celów rozprawy wymagała od Autorki przeprowadzenia wielu trudnych i czasochłonnych pomiarów elektrochemicznych. Potwierdzeniem a zarazem weryfikacją oryginalności tych badań są publikacje w renomowanych czasopismach międzynarodowych, takich jak *Electroanalysis*, *Central European Journal of Chemistry* czy *Collection of Czechoslovak Chemical Communication*.



Do najciekawszych osiągnięć naukowych i praktycznych mgr Sylwii Smarzewskiej, które przedstawiła w swojej pracy doktorskiej, należy zaliczyć:

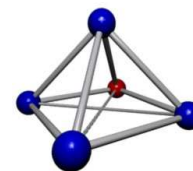
- opracowanie oryginalnej procedury woltamperometrycznego oznaczania chlorku metylootiometylocholinoliniowego, oraz wyjaśnienie mechanizmu jego elektrochemicznego utleniania na elektrodzie GCE potwierdzone badaniami spektroskopowymi MS i ^1H NMR;

- opracowanie, wykonanie i walidacja paskowego biosensora z nadrukowaną warstwą grafitu modyfikowanego konkanawaliną A dedykowanego do oznaczeń glukozy we krwi pacjenta w systemach przepływowych typu FIA;

- wskazanie zakresu analitycznych możliwości woltamperometrycznego oznaczania proguanilu dinotefuranu i blastycydyny S w wybranych próbkach spożywczych, preparatach farmaceutycznych oraz moczu ludzkim z zastosowaniem odnawialnej, błonkowej elektrody amalgamatowej;

- określenie składu i stężenia elektrolitu podstawowego, warunków zateżenia analitu i rejestracji woltamogramów SWV, a także wyznaczenie podstawowych parametrów walidacyjnych dla nowo opracowanych metod analitycznych.

W pracy nie znajduję poważniejszych błędów edytorskich czy też istotnych niedociągnięć. Dotyczą one głównie zbyt zdawkowych komentarzy pod rysunkami w efekcie czytelnik często zmuszony jest do odnajdywania niezbędnych informacji w tekście pracy, licznych powtórzeń tych samych informacji w części Aneks I do IV oraz częstego nadużywania nazw potocznych i żargonowych typu: „zdejęłam woltamogramy”, „po obmierzeniu sygnałów” „ramię elektrolitu”, „prądy Faradaya”, etc. Nie stanowią one jednak przeszkody w rozumieniu tekstu. Uściślenia wymaga terminologia stosowana w odniesieniu do elektrod, mianowicie w woltamperometrii stosujemy „elektrodę pracującą” natomiast „elektrodę wskaźnikową” w potencjometrii, podobnie przyjęło się raczej stosować termin „współczynnik determinacji” niż „kwadrat współczynnika korelacji”. W rozdziale 4.2 (Odczynniki) zaskakuje dokładność z jaką Autorka podaje masy odważanych odczynników (0.01 mg), rozumiem że jest to raczej przeoczenie w zapisie niż konieczność tak precyzyjnego przygotowania roztworów buforowych. Podobnie wartości, zwłaszcza sporządzane i oznaczane stężenia analitów, podawane w tabelach mają często zbyt wiele cyfr niekoniecznie znaczących, ewidentnym tego przykładem jest masa dodanej i znalezionej zawartości blastycydyny S w ryżu (10 ng, Tab. 75). W przypadku oznaczeń dokonywanych metodą dodatku wzorca Autorka podaje zawartość analitu w jednostkach mg/L podczas gdy stężenie dodawanego wzorca podawane jest w molach/L, co utrudnia analizę prezentowanych wykresów (pkt. 8.6 i 9.6).



Uściślenia wymaga informacja, iż elektroda HMDE z rysunku 3 to elektroda konstrukcji profesora Kowalskiego a nie profesorów Kemuli i Kublika, natomiast rejestracja krzywych $i=f(t)$ z użyciem elektrody CGMDE umożliwi eliminację zakłóceń spowodowanych adsorpcją substancji powierzchniowo-aktywnych a nie prądów pojemnościowych.

Zdaniem Autorki optymalny czas uspokojenia roztworu w przypadku oznaczania chlorku metylotiotymolochinoliniowego (MTMIQ) to 50 sekund (Tab. 3) moim zdaniem w tym czasie ma miejsce adsorpcja MTMIQ na powierzchni elektrody pracującej, co potwierdza charakterystyczna zależność prezentowana na rysunku 94. Dlatego powinno się mówić o czasie zatężania a nie o czasie uspokojenia roztworu. Proponowany mechanizm redukcji dinotefuranu (Rys. 62), wskazuje iż pierwszy pik powinien być 2-krotnie wyższy i węższy od drugiego pików a jednak nie potwierdza tego woltamogram z rysunku 57. Czy Autorka potrafi wytłumaczyć dlaczego czułość oznaczenia dinotefuranu (DNF) w obecności soku marchwiowego jest 2.5-krotnie wyższa niż w roztworze podstawowym? W przypadku oznaczania DNF (pkt. 7.5) i blastycydyny S (pkt. 8.6) metodą dodatku wzorca ilość dodawanego analitu jest niewspółmiernie niska w stosunku do jego zawartości w badanej próbce, rozumiem iż są to raczej błędy związane z wyrażaniem jednostek stężenia. Stwierdzenie, że „katalizator ulega redukcji” użyte w opisie mechanizmu elektrodowego blastycydyny S (pkt. 8.7) nie jest prawdziwe i wymaga korekty.

Reasumując Doktorantka wykazała się bardzo dobrą znajomością literatury przedmiotu, czego dowodem jest umiejętnie cytowana bibliografia, którą uznać należy za cenne źródło informacji a zarazem inspiracji dla czytelnika. Rezultaty i opisy przeprowadzonych eksperymentów dowodzą, iż Doktorantka bardzo dobrze opanowała złożone instrumentarium trudnego warsztatu pomiarowego oraz w pełni zrealizowała założone cele. Redakcja pracy, kompetentna dyskusja wyników, zwięzłe i logicznie formułowane wnioski oraz trafnie wskazywane kierunki badawcze, promują Doktorantkę do zadań o charakterze naukowo-badawczym. Godnym podkreślenia jest, iż Jej nowatorskie badania stanowią znaczący przyczynek w rozwoju i popularyzacji elektroanalizy chemicznej.

Stwierdzam, że przedstawioną do recenzji pracę cechuje wysoki poziom naukowy i w świetle obowiązujących przepisów spełnia ona wszystkie wymagania merytoryczne i formalne art. 17 Ustawy o Stopniach i Tytule Naukowym z dn. 17 marca 2003 r. (wraz z późniejszymi zmianami). Dlatego z pełnym przekonaniem wnoszę o dopuszczenie mgr Sylwii Smarzewskiej do publicznej obrony Jej rozprawy przed Radą Wydziału Chemii Uniwersytetu Łódzkiego. Wnioskuje również o wyróżnienie recenzowanej pracy doktorskiej.

Bogusław Baś