



RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Elżbiety Kurowskiej-Tabor
pt: *“Nanostructured Ag electrodes as novel amperometric sensor for detection and determination of H₂O₂”* wykonanej w Zakładzie Chemii Fizycznej i Elektrochemii Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego pod kierunkiem: prof. dr hab. Marian Jaskuły jako promotorem

Zagadnienia związane z poszukiwaniem nowych układów detekcyjnych dla jakościowego i ilościowego oznaczania różnych substancji na poziomie śladów jest zagadnieniem trudnym, ważnym i aktualnym. Przykładem niech będzie nadtlenek wodoru, spełniający istotną rolę w wielu gałęziach przemysłu, w procesach biologicznych i ochronie środowiska. Szczególnie istotne jest to w przypadku zagadnień związanych z tzw. „*life sciences*”, a więc tam gdzie przebiegają reakcje enzymatyczne na poziomie komórkowym np. w przypadku schorzeń neurodegeneracyjnych czy choroby Parkinsona.

Oznaczanie H₂O₂ odbywa się w różnoraki sposób. Do tego celu wykorzystuje się czułe i selektywne metody analityczne bazujące na miareczkowaniu, spektrofotometrii, chromatografii czy pomiarach elektrochemicznych. Ta ostatnia grupa metod jest szczególnie w kręgu zainteresowania analityków i badaczy ze względu na prostotę pomiaru, jego szybkość, wysoką dokładność oraz niezawodność przy stosunkowo niskich nakładach finansowych (w tym niska cena elektrod). Nie bez znaczenia tu jest fakt, iż podczas pomiarów elektrochemicznych możliwe jest pominięcie ważnego etapu w analityce jakim jest przygotowanie próbek. To wszystko doprowadziło do opracowania nowej generacji czujników, które w sposób specyficzny i selektywny, bez wpływu interferencji, umożliwiają pomiar przeniesienia ładunku bądź różnicy potencjału.

Większość czujników bazuje na modyfikowanych enzymatycznie elektrodach dedykowanych do amperometrycznego pomiaru nadtlenu wodoru. Wadą tych układów jest stosunkowo krótki czas życia tych elektrod (denaturacja zastosowanych białek), a w konsekwencji niska odtwarzalność charakterystyk otrzymanych elektrod. Stąd wyzwaniem dla naukowców są

nieenzymatyczne układy pomiarowe, jednakże zachowujące swoje pierwotne cechy i właściwości. Zaproponowanie nowych narzędzi bazujących na nanotechnologii (nanocząstki, nanorurki, nanodrut czy nanofilmy) wydaje się być dobrą alternatywą, spełniającą oczekiwania zarówno teoretyków jak i praktyków. Dzięki wykorzystaniu nanomateriałów przy budowie sensorowych układów pomiarowych uzyskuje się znaczące wzmocnienie sygnałów optycznych, elektrycznych czy katalitycznych oznaczanych indywiduów. Ponadto, co ważne jest w badaniach kinetyki procesów jednostkowych, szybsza jest reakcja na zmiany sygnału i wydłuża się żywotność takich elektrod. Innym ważnym czynnikiem jest możliwość sterowania procesem generowania i formowania struktur powierzchniowych (architektura) takich układów pomiarowych.

Rozprawa doktorska opracowana przez p. mgr Elżbietę Kurowską-Tabor poświęcona jest właśnie tym zagadnieniom. Stanowi ją monotematyczny cykl 4-rech prac opublikowanych w specjalistycznych czasopismach z tzw. *listy filadelfijskiej*, opatrzonej komentarzem-autoreferatem (80 str) w języku angielskim. Prace te odnoszą się do otrzymania nanostrukturalnych elektrod i ich wykorzystania do wykrywania i oznaczania nadtlenu wodoru, charakteryzujących się wysoką czułością, niską granicą oznaczalności i wykrywalności oraz szerokim zakresem pomiarowym. Całość uzupełnia streszczenie w języku polskim i angielskim oraz oświadczenia współautorskie. Zatem dokumentacja jest kompletna.

Jak wspomniałem wcześniej przedstawioną do recenzji dysertację p. mgr. Elżbiety Kurowskiej-Tabor stanowi cykl opublikowanych w specjalistycznych czasopismach o obiegu międzynarodowym (z tzw. *listy filadelfijskiej*). W tym miejscu należy zaznaczyć, że prace te, zgodnie z wymogami redakcji, były wcześniej oceniane przez trzech, a nawet czterech niezależnych międzynarodowych ekspertów. Analizując zamieszczone prace stwierdzić należy, że są one wieloautorskie, ale Doktorantka w 3 jest pierwszym autorem. Z zamieszczonych oświadczeń wynika, iż Jej udział był dominujący zarówno w zakresie realizacji wytyczonego planu, wspólnie z Promotorem wypracowanej koncepcji, jak i interpretacji uzyskanych wyników. Podobnie było w przypadku opracowania manuskryptów tych publikacji. Prace te opublikowane zostały w: *Electrochimica Acta* (2 x IF = 4.086), *Electroanalysis* (1 x IF = 2.851), *Comptes Rendus Chimie* (1 x IF = 1.879). Łączny *Impact Factor* tych 4 publikacji to 12.902. Daje to całkiem przyzwoitą średnią w przeliczeniu na jedną pracę IF = 3.225. Dobrze to świadczy o Promotorze i Doktorantce i ich chęciach konfrontacji swoich osiągnięć poprzez wybór specjalistycznych i prestiżowych czasopism.

Cześć teoretyczna pracy przedstawiona została w dwojaki sposób: a) w autoreferacie (25 str.) i b) w tzw. wstępach (*Introduction*) prac stanowiących wraz z autoreferatem ekwiwalent rozprawy doktorskiej. Oba elementy

wprowadzają czytelnika w zagadnienia elektrochemii, reakcji chemicznych i nanotechnologii. Zostały przedstawione w sposób zwięzły, aczkolwiek szczegółowy, opisując zarówno właściwości chemiczne jak i elektrochemiczne nadtlenu wodoru. Dalej Autorka opisała metody analityczne oznaczania H_2O_2 , zwracając szczególną uwagę na metody elektrochemiczne (enzymatyczne i nieenzymatyczne), mechanizmy reakcji przebiegających podczas oznaczania H_2O_2 oraz trudności na jakie można napotkać zwłaszcza w przypadku tzw. próbek realnych (efekt interferencji). Opracowanie jest napisane dobrym i poprawnym językiem angielskim. Całość jest estetyczna i przejrzysta i nie wnoszę większych zastrzeżeń zarówno formalnych jak i merytorycznych. Znalazłem dwa błędy literowe (str. 9 i 16). Jednakże w tym miejscu należą się słowa uznania zarówno Doktorantce jak i Promotorowi za wybór aktualnego i ważnego tematu, określenie celu badań i wybór metod umożliwiających jego realizację. Postawienie sobie tylu pytań zobligowało Autorkę do wielokierunkowego działania by móc jednoznacznie i precyzyjnie poszukiwać odpowiedzi. Nie mam też większych zastrzeżeń do części eksperymentalnej, opisującej zastosowane odczynniki, urządzenia i narzędzia wraz z oprogramowaniem umożliwiające osiągnięcie końcowego celu. Otrzymane przez Doktorantkę wyniki oceniam wysoko czego wyraz dałem wskazując na opublikowane prace w międzynarodowych, specjalistycznych czasopismach.

Za najważniejsze osiągnięcia Doktorantki uważam:

1. Opracowanie oryginalnej metody, bazującej na technice nanoosadzania Ag lub Zn, otrzymywania nanostrukturalnych jednowymiarowych nieenzymatycznych elektrod w formie nanodrutów, nanoprętów i cienkiego filmu do wykrywania i oznaczania nadtlenu wodoru.
2. Opracowanie syntezy preparowania srebrnych i depozycja cynku nanodrutów czy nanoprętów o ściśle zdefiniowanej i kontrolowanej średnicy (50, 80 czy 200 nm) i porowatej/chropowatej powierzchni cienkiego filmu. W celu wytworzenia struktury „szczotki” srebrnych nanodrutów wykorzystano porowate matryce z tlenku glinu.
3. Opracowanie kontrolowanych warunków obróbki chemicznej przy formowaniu powierzchniowych nanostruktur elektrod/czujników poprzez współosadzanie depozycji warstwy srebra lub cynku.
4. Wykazanie przydatności opracowanych czujników do rutynowego oznaczania nadtlenu wodoru w próbkach rzeczywistych (kosmetyki, produkty spożywcze) przy jednoczesnej dużej czułości i szybkości rejestrowanego sygnału (Tabela 7, str. 69).

Jak w każdej recenzowanej pracy doszukać się można różnych uchybień i niejasności, które należy poddać dyskusji i krytyce. Stwierdzam, że takowych uchybień w dysertacji nie znalazłem. Stwierdzam jeden błąd literowy (str. 16).

Ewidentnie jest to efekt starannej korekty autorskiej, jak również rygorystycznej oceny wyników badań przed ich opublikowaniem. Mam wszakże kilka pytań i uwag:

1. W realizowanych przez Panią badaniach brakuje mi porównawczych pomiarów, weryfikujących przydatność uzyskanych wyników za pomocą innych technik analitycznych. My chemicy-analitycy zawsze opracowane metodyki/procedury weryfikujemy innymi, referencyjnymi metodami. Wynik winien być wszak ten sam. Może precyzja i dokładność różniły by się, ale to już inne zagadnienie.
2. Dała Pani wyraz tego na str. 18, trochę po macoszemu traktując techniki elektromigracyjne (izotachforezę i kapilarną elektroforezę strefową) rekomendowane do tego typu oznaczeń.
3. No właśnie, z tego wynika moje drugie pytanie/uwaga odnośnie walidacji metod. Opracowane metodyki oznaczeń łatwo można wykorzystać w rutynowej analityce. Nic Pani o tym nie pisze, a bez tego etapu postępowania analitycznego, zgodnie z dobrą praktyką laboratoryjną, nie można ich wykorzystać w praktyce. Proszę o komentarz w tej kwestii.

Przytoczone uwagi nie mają istotnego wpływu na wartość merytoryczną ocenianej rozprawy doktorskiej. Są dyskusyjne i mam nadzieję ze uzyskam wyjaśnienia podczas publicznej obrony. Stwierdzam też, że cel zrealizowanej pracy został w pełni osiągnięty, a postawione przez Autorkę tezy znalazły potwierdzenie w uzyskanych wynikach. Jednocześnie uważam, że w świetle obowiązujących przepisów (Ustawa z dnia 14 marca 2003 roku *O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z uzupełnieniami*) przedstawiona rozprawa spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim i **wnoszę** do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego o dopuszczenie mgr Elżbiety Kurowskiej-Tabor do dalszych etapów postępowania celem uzyskania stopnia **doktora nauk chemicznych**.

Jednocześnie oceniana dysertacja swoją tematyką i zakresem (interdyscyplinarny charakter), nowatorstwem (badania finansowane przez NCN) i użytecznością (możliwość wykorzystania w praktyce), a nade wszystko jakością (4-ry prace opublikowane w specjalistycznych czasopismach naukowych z tzw. *listy filadelfijskiej*) zdecydowanie wykracza poza ogólnie przyjęte standardy. Biorąc pod uwagę wymagania stawiane tego typu pracom z pełnym przekonaniem wnoszę do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego o jej wyróżnienie.

Stary Toruń/Toruń, 29 lipiec 2017 r.

BIERKOWNIK
Katedry Chemii Środowiska i Bioanalitik

prof. dr hab. Bogusław Buzewski