



**UMCS**

Dr hab. Małgorzata Grabarczyk prof. UMCS  
Zakład Chemii Analitycznej i Analizy Instrumentalnej  
Wydział Chemii UMCS w Lublinie  
e-mail: mgrabarc@poczta.umcs.lublin.pl

Lublin 29.07.2019

**Recenzja rozprawy doktorskiej magister Karoliny Starzec  
pt. „Rozwój i zastosowanie elektrochemicznej metody analitycznej  
opartej na zjawisku elektrostrykcji”**

Przedmiotem recenzji jest rozprawa doktorska magister Karoliny Starzec, zrealizowana w Zakładzie Chemii Analitycznej, w Zespole Analitycznych Technik Przepływowych na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie, pod kierunkiem dr hab. Jolanty Kochanej prof. UJ jako promotora głównego oraz dr. Marcina Wieczorka jako promotora pomocniczego.

Celem pracy doktorskiej było skonstruowanie nowych pojemnościowych czujników elektrochemicznych, w których zastosowano samoorganizujące się monowarstwy tiolowe osadzone na elektrodach złotych. Poprzez dobór odpowiednich grup funkcyjnych uzyskano selektywność w stosunku do wybranych analitów, którymi były chrom(VI), potas i tetracyklina. W dobie rosnącej świadomości skażenia środowiska oraz konieczności jego monitoringu taki cel pracy wydaje się w pełni uzasadniony. Czujniki elektrochemiczne, które umożliwiają dokładne a zarazem szybkie i tanie dokonanie oznaczeń w różnego typach próbek środowiskowych spełniają oczekiwania jakie stawiane są współczesnym metodom analitycznym. Badania do pracy były



współfinansowane przez Narodowe Centrum Nauki, co jest najlepszym dowodem aktualności badań oraz ich celowości.

Rozprawa doktorska magister Karoliny Starzec została przedstawiona w formie oprawionego maszynopisu obejmującego 161 stron, ze spisem literatury obejmującym 117 pozycji. Na podkreślenie zasługuje fakt, że zaprezentowano je wraz z podaniem tytułu każdego cytowanego artykułu, co wymagało od Doktorantki większego nakładu pracy, lecz dzięki temu rozprawa zyskała na wartości. W celu bardziej przejrzystego przedstawienia uzyskanych wyników praca została wzbogacona w 16 tabel i aż 63 rysunki, które głównie znajdują się w części opisującej badania własne Doktorantki. Użyteczny jest również dodany do pracy wykaz używanych skrótów, które ułożone są alfabetycznie, co ułatwia korzystanie z niego. Struktura pracy jest tradycyjna i składa się z dwóch części: literaturowej i eksperymentalnej poświęconej badaniom własnym, po których zamieszczony jest dorobek naukowy mgr Karoliny Starzec. Dorobek naukowy Doktorantki składa się z czterech publikacji związanych z tematyką dysertacji (sumaryczny IF dla trzech z nich = 12,363), trzech innych publikacji (sumaryczny IF = 17,72), co daje łączny IF 30,083, co uważam za wynik bardzo dobry. Tak duży dorobek świadczy zarówno o znaczeniu podjętej tematyki badań jak i o pracowitości Doktorantki, co zasługuje moim zdaniem na wyróżnienie oraz wyrazy uznania. Poza tym Doktorantka jest współautorką czterech rozdziałów w książkach oraz 15 prezentacji na konferencjach krajowych i międzynarodowych, zarówno w postaci ustnej, jak i posterów. Biorąc pod uwagę, że wystąpienia te są wieloautorskie, przydatne byłoby zaznaczenie (np. poprzez podkreślenie osoby prezentującej), które wystąpienia Doktorantka prezentowała osobiście, a w których brała udział tylko w przygotowaniu.

Miałabym uwagę do tytułu rozprawy doktorskiej, który moim zdaniem jest zbyt ogólny i powinien bardziej precyzyjnie określić badania na których oparta jest dysertacja. Ponieważ wszystkie trzy czujniki opisane w pracy oparte są na samoorganizujących się monowarstwach tiolowych osadzonych na elektrodach złotych uważam, że takie informacje powinny znaleźć się w tytule pracy.



Dysertacja rozpoczyna się wstępem, po którym umieszczona jest część literaturowa obejmująca ponad pięćdziesiąt stron i składająca się z 6 rozdziałów wprowadzających w tematykę badań. Na początku Doktorantka przedstawia ogólne informacje na temat czujników chemicznych wraz z ich klasyfikacją opartą na rodzaju detekcji. Kolejne rozdziały ukierunkowane są już bardziej szczegółowo, pod kątem własnych badań Doktorantki, w celu wprowadzenia czytelnika w ich specyfikę. I tak na początku bardzo klarownie opisany jest proces otrzymywania samoorganizujących się monowarstw, wraz z ich właściwościami i zastosowaniem. Następne dwa rozdziały poświęcone są zjawisku elektrostrykcji oraz nowatorskiej metodzie pomiaru pojemności dielektrycznej opartej na tym zjawisku, opracowanej przez dr hab. Sławomira Kalinowskiego z Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego. Są to szczególnie przydatne dla czytelnika rozdziały ze względu na to, że zjawisko elektrostrykcji nie jest powszechnie znane nawet wśród elektrochemików, zaś autorska metoda pomiaru pojemności dielektrycznej opracowana przez dr hab. Sławomira Kalinowskiego znana jest tylko wąskiemu gronu naukowców ściśle związanemu z tą tematyką badań. Przedstawienie informacji na ten temat jest szczególnie ważne, gdyż odgrywały one kluczową rolę w badaniach w przedstawionej dysertacji.

W kolejnym rozdziale Autorka wprowadza nas w arkania przygotowania powierzchni złota, stanowiącego podłoże procesu samoorganizacji monowarstw. Uważam, że rozdział ten powinien się znaleźć wcześniej, zaraz po rozdziale opisującym samoorganizujące się monowarstwy lub nawet stanowić jeden z jego podrozdziałów.

Na koniec części literaturowej opisane zostały metody kalibracyjne stosowane w analizie chemicznej, ich klasyfikacja i towarzyszące im interferencje. Uważam, że decyzja umieszczenia tego rozdziału była uzasadniona, gdyż w przejrzysty sposób systematyzuje on powszechnie dostępną wiedzę na ten temat. Podsumowując część literaturową, można stwierdzić, że bogata i aktualna bibliografia dowodzi dobrej znajomości przedmiotu badań. Nie mam również zastrzeżeń do logiki i sposobu narracji wprowadzenia do rozprawy. Redakcja pracy jest staranna i dobrze się ją czyta.



Po części literaturowej Autorka przedstawia cel i zakres swoich badań, które zostały opisane w części eksperymentalnej w postaci 7 rozdziałów obejmujących prawie osiemdziesiąt stron. Należy podkreślić, że całościowe badania wymagały użycia wielu różnorodnych technik pomiarowych, takich jak pomiar pojemności dielektrycznej, pomiary metodą woltamperometrii, pomiary wykorzystujące elektrochemiczną spektroskopię impedancyjną, pomiary kąta zwilżania oraz pomiary wykorzystujące rentgenowską spektroskopię oraz mikroskop sił atomowych. Jak widać badania wymagały bardzo specjalistycznej i szerokiej wiedzy oraz zastosowania różnych metod pomiarowych, co świadczy o bardzo dobrych podstawach naukowych, wszechstronności i nowoczesnym podejściu Doktorantki do postawionego problemu naukowego.

Wszystkie opisane przez Doktorantkę procedury pomiarowe składały się z trzech etapów: czyszczenia powierzchni elektrody złotej, modyfikacji jej powierzchni poprzez naniesienie samoorganizującej się monowarstwy odpowiedniego tiolu oraz pomiaru intensywności zjawiska elektrostrykcji, będącego podstawą oznaczenia wybranych analitów. Jeżeli chodzi o pierwszy etap poświęcony czyszczeniu powierzchni elektrody złotej na podkreślenie zasługuje ogrom włożonej pracy oraz ilość przeprowadzonych pomiarów w celu uzyskania i udokumentowania jak najbardziej optymalnych warunków koniecznych do przeprowadzenia tego etapu. Takie podejście Doktorantki świadczy nie tylko o jej dużej pracowitości ale odpowiedzialnym podejściu naukowca do swoich badań. W tym miejscu zabrakło jednak informacji, dlaczego do opracowania immunoczuJNIKA do oznaczania tetracykliny zastosowano odmienną procedurę czyszczenia niż ta precyzyjnie zoptymalizowana i opisana dla czujników do oznaczania jonów chromu(VI) i potasu. Jeżeli chodzi o etap drugi dotyczący modyfikacji powierzchni oczyszczonej elektrody złotej Autorka opisuje dwa sposoby jej przeprowadzenia. W tym miejscu prosiłabym o informacje dlaczego w przypadku czujników do oznaczania chromu(VI) i tetracykliny wybrany został inny sposób nanoszenia monowarstwy niż w przypadku czujnika do oznaczania potasu, czym podyktowany był ten wybór ?



W części doświadczalnej można wyróżnić trzy główne zadania, które stanowią podstawę przedstawionej rozprawy doktorskiej, czyli opracowanie trzech nowych elektrochemicznych czujników, którym poświęcona została najobszerniejsza część dysertacji. Autorka opracowała czujnik do oznaczania jonów chromu(VI), jonów potasu oraz immunoczuJNIK do oznaczania tetracykliny. Ocena tej części pracy jest o tyle ułatwiona, że wszystkie zaprezentowane dane zostały już albo opublikowane jak to ma miejsce w przypadku czujnika dla chromu(VI) i potasu w renomowanych czasopismach elektrochemicznych o wysokim IF (średni IF > 4) lub są w trakcie finalizowania publikacji (dla tetracykliny). Dla wszystkich trzech czujników opisanych w oddzielnych rozdziałach Autorka przedstawiła pokrótce wpływ oznaczanego analitu na organizmy żywe, który uzasadnia ich wybór do realizacji celu pracy. Opisuje przebieg oznaczenia, przygotowanie czujnika, jego konstrukcję oraz uzyskane wyniki. Każdy z podrozdziałów poświęconych czujnikom zakończony jest podsumowaniem i wnioskami. Uważam, że takie przedstawienie uzyskanych wyników jest prawidłowe i pozwala w klarowny i syntetyczny sposób zapoznać czytelnika z realizacją celów pracy.

Uwagi i pytania, które nasunęły mi się w związku z recenzowaną dysertacją:

- Dużą zaletą czujników pojemnościowych (jak Autorka podkreśla we wstępie) jest w przeciwieństwie do większości czujników elektrochemicznych możliwość oznaczania substancji nieaktywnych elektrodowo, czy Autorka podejmowała nieopisane w dysertacji próby opracowania czujnika pojemnościowego dla analitów nieaktywnych elektrodowo?
- W rozdziałach poświęconych weryfikacji działania czujników i w tabelach w nich zaprezentowanych pojawia się pojęcie próbka syntetyczna. Należy wyjaśnić przy tych tabelkach, co Autorka uważała za próbkę syntetyczną dla poszczególnych czujników. W Tab. 13.3 pojawia się pojęcie próbka syntetyczna z interferentem, w tym przypadku również powinno być wyjaśnione w tabeli, co i w jakim stężeniu dodawane było jako interferent, informacje na ten temat pojawiają się w tekście ale trzy strony wcześniej.
- Na str. 82 i 83 wprowadzone są skróty: naczynie przepływowe (NP), roztwór wzorca (ST), próbka (S), moim zdaniem jest to całkowicie zbędne gdyż skróty te nie są nigdzie indziej używane oraz nie ma ich w wykazie skrótów użytych w pracy.



- W badaniach w układzie przepływowym dla czujnika do oznaczania jonów Cr(VI) wykorzystano elektrody złote o średnicy 1 oraz 3 mm i uzyskano dla nich znacząco różniące się parametry, np. czułość dla czujnika o średnicy 3 mm była prawie 100-krotnie większa. Czym można wytłumaczyć aż tak znaczną różnicę w czułości ?
- Moim zdaniem jeden z wniosków końcowych (str. 142) dotyczący oznaczania Cr(VI) w wodach środowiskowych nie jest poparty odpowiednimi badaniami, ponieważ weryfikację działania tego czujnika przeprowadzono tylko dla próbek syntetycznych oraz wody mineralnej Nałęczowianka, w takim przypadku należałoby również przeprowadzić weryfikację tego czujnika np. dla wód z rzek.
- Ponieważ zdecydowana większość zaprezentowanych wyników badań (tj. te dotyczące czujników dla chromu(VI) i potasu) zostały już opublikowane, w dysertacji powinny być odnośniki do tych prac, szczególnie, że większość zaprezentowanych w pracy rysunków i tabel jest identycznych (co jest zrozumiałe) jak te w opublikowanych pracach.
- Ponieważ publikacje Doktorantki, które są związane z tematyką dysertacji są wieloautorskie, przydatne byłoby określenie przez Doktorantkę, czego dotyczył jej udział w poszczególnych publikacjach.

Mimo poczynionych drobnych uwag pracę oceniam bardzo pozytywnie, a magister Karolina Starzec dała się poznać jako doświadczony eksperymentator, umiejący zaprojektować eksperyment i wyciągnąć z otrzymanych rezultatów prawidłowe wnioski. Uważam, że realizacja zamierzonych celów zakończyła się pełnym sukcesem, co świadczy o dobrych podstawach naukowych i wszechstronności Doktorantki w obliczu stawianych problemów naukowych. Chciałabym podkreślić, że otrzymane wyniki są bardzo wartościowe i wnoszą znaczący wkład w badania nad elektrochemicznymi czujnikami pojemnościowymi. Szczególnie, że nie są to badania łatwe i wymagają dogłębnej specjalistycznej wiedzy, którą zdobywa się latami. Jednym z dużych atutów zaprezentowanych czujników dla jonów chromu(VI) i potasu jest możliwość wykorzystania ich w układach przepływowych dla których w obydwu przypadkach zaproponowany został odpowiedni schemat. Ponadto możliwość miniaturyzacji i automatyzacji zaproponowanych układów przepływowych jest ich dodatkową dużą



zaletą. Na podkreślenie zasługuje również duża dbałość o dokładność i precyzję uzyskanych wyników.

Chciałabym dodać, że również pod kątem edycyjnym praca zasługuje na wyróżnienie, zaprezentowane rysunki i tabele przedstawione są w sposób bardzo przejrzysty i estetyczny, co znacznie ułatwia czytelnikowi zapoznanie się z uzyskanymi wynikami badań, a czytanie pracy jest dużą przyjemnością.

### **Wniosek końcowy**

Przesłaną do recenzji pracę oceniam bardzo wysoko. Zakres badań, ich realizacja, interpretacja wyników i przedłożone wnioski wskazują na bardzo dobre przygotowanie mgr Karoliny Starzec do kontynuowania działalności naukowej. Tym samym uważam, że praca doktorska pt. „Rozwój i zastosowanie elektrochemicznej metody analitycznej opartej na zjawisku elektrostrykcji” spełnia warunki określone w art. 13 ust. 1 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2016 r. poz. 882 i 1311) i wnioskuję do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie o dopuszczenie Pani mgr Karoliny Starzec do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

### **Wniosek o wyróżnienie**

Biorąc pod uwagę szeroki zakres podjętych badań, ich wysoki poziom naukowy, potwierdzony współautorstwem artykułach naukowych, na których opiera się przedstawiona dysertacja, opublikowanych w prestiżowych czasopismach z bazy JCR (o średnim IF > 4), wnoszących nowe istotne informacje do istniejącej wiedzy, a także sposób zgłębiania problemów i aplikacyjny charakter badań przedkładam Radzie Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pani mgr Karoliny Starzec.



Małgorzata Grabarczyk

