

Dr hab. Sławomira Skrzypek, prof. UŁ
Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej
Wydział Chemii UŁ,
Łódź, ul. Tamka 12
e-mail: skrzypek@uni.lodz.pl

Łódź 30.08.2019

RECENZJA

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

Przedstawiona mi do recenzji praca doktorska Pani mgr Karoliny Starzec została wykonana w Zakładzie Chemii Analitycznej, Zespole Analitycznych Technik Przepływowych na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie pod kierunkiem Pani dr hab. Jolanty Kochanej jako promotora i z udziałem Pana dr Marcina Wieczorka jako promotora pomocniczego.

Techniki woltamperometryczne, w szczególności technika woltamperometrii stripingowej należą do najczulszych technik stosowanych w analizie chemicznej. W przypadku oznaczania śladowych zawartości pierwiastków, zwłaszcza metali i niektórych związków chemicznych stanowią alternatywę dla metod spektroskopowych i chromatograficznych. Technikami woltamperometrycznymi można jednak oznaczać tylko substancje elektrodowo czynne. Obecnie rozwój metod elektrochemicznych ukierunkowany jest na obniżenie granicy wykrywalności i oznaczalności, wzrost selektywności oznaczeń i wykorzystanie czujników przyjaznych dla środowiska. Szczególnym rodzajem sensorów elektrochemicznych są czujniki pojemnościowe, wypełniające niejako lukę w elektrochemicznych oznaczeniach związków także nieczynnych elektrodowo. Podstawą ich działania jest zjawisko elektrostrykcji, powodujące zmianę grubości samoorganizującej się na powierzchni elektrody monowarstwy tiołowej, na skutek zmiany natężenia pola elektrycznego działającego na tę warstwę. Rejestrowanym sygnałem analitycznym są zmiany pojemności dielektrycznej warstwy przyelektrodowej zachodzące pod wpływem analitu.

Rozprawa doktorska mgr Karoliny Starzec wpisuje się we współczesny kierunek rozwoju metod elektrochemicznych i jest poświęcona opracowaniu czujników pojemnościowych przeznaczonych do oznaczania jonów chromu(VI), potasu oraz tetracykliny. Ponadto Autorka postawiła sobie za cel skonstruowanie układów przepływowych ułatwiających przeprowadzenie pomiarów pojemności dielektrycznej z wykorzystaniem opracowanych czujników pojemnościowych do oznaczania jonów Cr(VI) i jonów potasu.

Należy zaznaczyć, że w literaturze można znaleźć liczne metody oznaczeń w/w pierwiastków w próbkach, ale zaproponowane wykorzystanie czujników pojemnościowych do takich oznaczeń jest nowatorskie. Z tego punktu widzenia wybór tematu pracy doktorskiej oceniam jako bardzo trafny i wpisujący się w jeszcze stosunkowo mało wykorzystany obszar elektroanalizy bazującej na zjawisku elektrostrykcji.

Przedstawiona do recenzji w klasycznym układzie na 102 stronach praca składa się z części literaturowej (30 stron) oraz części eksperymentalnej (52 strony). Przed częścią eksperymentalną Autorka zamieściła cel pracy w którym przedstawiła także cele szczegółowe. Podsumowaniem części doświadczalnej są przejrzyste wnioski końcowe. Bardzo dobrze napisane zwięzłe streszczenie informuje o najważniejszych osiągnięciach pracy. Rozprawa zawiera spis odnośników do cytowanej literatury obejmujący 136 pozycji. Praca zawiera kilkadziesiąt rysunków i tabel. Część literaturowa jest ściśle związana z tematyką prowadzonych badań eksperymentalnych, doskonale wprowadza czytelnika w ich tematykę, stanowi wręcz swoiste kompendium wiedzy na poruszane tematy. Autorka w kompetentny sposób szeroko przedstawia charakterystykę czujników, odwołując się do ich definicji zaproponowanej przez Międzynarodową Unię Chemii Czystej i Stosowanej. Szczegółowo omawia samoorganizujące się warstwy - ich budowę i otrzymywanie, zwraca uwagę na defekty, opisuje ich właściwości i zastosowanie. Kolejnym ważnym podrozdziałem jest omówienie samego zjawiska elektrostrykcji. Pomiar pojemności dielektrycznej oparty na zjawisku elektrostrykcji daje właśnie możliwość zaprojektowania czujnika z elastyczną warstwą, której grupa aktywna wykazuje selektywne powinowactwo do analitu. Sam pomiar pojemności dielektrycznej jest także szeroko zaprezentowany. Doktorantka przedstawiła aspekty teoretyczne związane z pomiarem pojemności dielektrycznej, a także omówiła działanie układu do pomiaru tej pojemności. Jednym z najważniejszych zagadnień w kontekście całej pracy eksperymentalnej było przygotowanie powierzchni złota do procesu samoorganizacji cząstek organicznych i ta tematyka została także bardzo rzetelnie i detalicznie przedstawiona przez Panią Starzec. Wystarczy nadmienić, że Autorka dzieli się swoim nabytym doświadczeniem pisząc np. *„Należy przy tym szczególnie zwrócić uwagę na siłę nacisku kładzioną na elektrodę podczas polerowania - nie powinna ona być zbyt duża, gdyż może to doprowadzić do zniszczenia powierzchni złota, oraz na kąt nachylenia pomiędzy polerowaną elektrodą a tkaniną polerską - ułożenie powinno być prostopadłe.”* Na szczególną uwagę zasługuje jednak rozdział poświęcony kalibracji w analizie chemicznej. Autorka w oparciu o doskonałą literaturę przedmiotu

bardzo dogłębnie przedstawiła klasyfikację metod kalibracyjnych, a także efekty interferencyjne i możliwości ich eliminacji przy wykorzystaniu metod kalibracyjnych. Na przykład jedną z tych metod (ang. *Signal Increment Standard Addition Method*, SISAM), która pozwala na wykonanie klasycznej metody SAM nawet w sytuacji braku sygnału dla ślepej próby SISAM) Autorka właśnie zastosowała przy oznaczaniu chromu (VI).

Podsumowując część literaturową, można stwierdzić, że odpowiednio zebrana bibliografia dowodzi bardzo dobrej znajomości przedmiotu badań. Logika i sposób narracji wprowadzenia do rozprawy jest spójny. Redakcja pracy jest bardzo staranna, liczne wykresy i kolorowe rysunki znakomicie przybliżają czytelnikowi poruszaną tematykę. Idąc konsekwentnie tym śladem, zabrakło mi jedynie krótkiego omówienia parametrów walidacyjnych metody analitycznej, bo w części eksperymentalnej Doktorantka się właśnie finalnie do nich odnosi. Mimo, że praca jest bardzo rzetelnie zredagowana i dobrze się ją czyta, to zdarzają się pewne niefortunne moim zdaniem sformułowania typu „*Źródłem generowanego prądu jest zachodzenie reakcji elektrochemicznej na elektrodzie pracującej – utleniania na anodzie lub redukcji na katodzie, w zależności od tego, czy elektrony są wprowadzane czy odprowadzane z próbki.*”(str 16), „*Elementem niezbędnym w pomiarach z kontrolowanym potencjałem jest roztwór elektrolitu podstawowego, stosowany w celu wyeliminowania efektów elektromigracyjnych*”(str. 16), czy drobne błędy korekcyjne: $5 \text{ pF}\cdot\%^{-1}$ (wilgotność względna, str. 20), $5,0\cdot 10^{-12} - 5,0\cdot 10^{-9} \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (str.22), $2,0\cdot 10^{-13} \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (str 22), *kąt nachylenia (θ)* (powinno być α , str.30).

W części eksperymentalnej Doktorantka przedstawiła wyniki badań własnych związanych z wytworzeniem i zastosowaniem czujników do oznaczania jonów chromu (VI), jonów potasu, a także związanych z opracowaniem immunoczuJNIKA do oznaczania tetracykliny. W tej części Autorka poświęciła wiele pracy na właściwe przygotowanie powierzchni złota do procesu samoorganizacji cząstek organicznych. Zoptymalizowała procedurę czyszczenia elektrod złotych poprzez pomiary współczynnika szorstkości.

Wytwarzając czujnik elektrochemiczny do oznaczania jonów chromu (VI), Autorka przeprowadziła szereg komplementarnych badań nad optymalizacją samoorganizującej się monowarstwy tiolowej, począwszy od doboru odpowiedniego składu mieszaniny tioli (tiolu funkcjonalizowanego i krótkiego dekanotiolu), poprzez badania kąta zwilżania, pomiary z wykorzystaniem rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów określające skład monowarstwy tiolowej osadzonej na elektrodzie złotej, po technikę AFM i obrazowania czystej i

zmodyfikowanej za pomocą mieszaniny tioli powierzchni elektrody złotej, potwierdzając osadzanie się warstwy tiolowej dobrej jakości.

Czujnik pojemnościowy stosowany podczas badań bazuje na samoorganizującej się monowarstwie dwóch tioli: 1-dodekanotiolu oraz 1 metylopirydyno-(1,2,3-triazolo)-4-dodekanotiolu, którego grupa funkcyjna wykazuje selektywne powinowactwo do jonów Cr(VI). Oznaczenie Cr(VI) za pomocą opracowanego czujnika jest możliwe dzięki dodatnio naładowanej pirydynowej pochodnej stanowiącej grupę funkcyjną tiolu, tworzącą stabilny i silny kompleks z jonami CrO_4^{2-} oraz $Cr_2O_7^{2-}$. Po przygotowaniu sensora Doktorantka opracowała i zwalidowała metodę oznaczania jonów chromu w układzie stacjonarnym, wyznaczając zakres liniowy, czułość, granicę wykrywalności i oznaczalności, a także precyzję i dokładność. W dalszej części badań skonstruowała układ przepływowy w którym wykonała analizę próbek syntetycznych i próbki rzeczywistej, z dodatkiem analitu. Otrzymane wyniki świadczą również o poprawności działania skonstruowanego układu przepływowego, którego zastosowanie pozwoliło na zredukowanie ilości używanych odczynników, a także znacznie usprawniło i przyspieszyło analizę. Należy podkreślić, że zastosowane w pracy nie często spotykane podejście kalibracyjne oparte na metodzie dodatku wzorca z ekstrapolacją do sygnału analitycznego, zarejestrowane dla sygnału odniesienia dla wzorca (SISAM), umożliwiło uzyskanie wyników dokładnych i precyzyjnych, zarówno w układzie stacjonarnym jak i przepływowym.

Kolejnym czujnikiem pojemnościowym wykonanym w ramach ocenianej pracy doktorskiej był czujnik do oznaczania potasu. Czujnik ten bazuje na samoorganizującej się monowarstwie tiolowej zbudowanej z tiolu o terminalnej grupie funkcyjnej zawierającej pierścień eterowy. Luka w pierścieniu eterowym odpowiada rozmiarowi jonu potasu. I w tym przypadku Doktorantka bardzo rzetelnie przeprowadziła ciąg komplementarnych badań stosując ciekawe rozwiązania. I tak opracowanie czujnika pojemnościowego do oznaczania potasu obejmowało przeprowadzenie procesu samoorganizacji monowarstwy tiolu na powierzchni elektrody złotej za pomocą woltamperometrii impulsowej normalnej. W celu uzyskania jak najlepszych warstw tiolowych, Autorka zoptymalizowała etap przygotowania elektrody, wykorzystując np. metodę sympleksów. Podczas badań stosując w/w metodę zoptymalizowała trzy parametry, takie jak potencjał schodka, czas impulsu oraz szybkość polaryzacji elektrody pracującej. Jakość procesu chemisorpcji tiolu na powierzchni elektrody złotej zweryfikowała poprzez wykonanie pomiarów woltamperometrii

cyklicznej przeprowadzonych w roztworze $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$. Z kolei po opracowaniu metody oznaczania potasu i badając wpływ interferentów zaproponowała kompensację efektów interferencyjnych poprzez zastosowanie kalibracji opartej na chemicznej metodzie dodatku wzorca punktu H w połączeniu ze zmodyfikowaną metodą dodatków wzorca (metoda C-HPSISAM). I w tym przypadku w celu usprawnienia procedury analitycznej i skrócenia czasu wykonania jednej analizy Doktorantka opracowała i zastosowała system przepływowy. Opracowany czujnik z powodzeniem wykorzystwała do oznaczania potasu w próbkach syntetycznych, a także w próbkach rzeczywistych takich jak wody wysoko zmineralizowane, próbki soków pomidorowych i sok bananowy, a także w suplemencie diety *PotazekMAX*.

Ostatnia część pracy eksperymentalnej dotyczyła opracowania immunoczuJNIKA pojemnościowego do oznaczania tetracykliny. W tym przypadku podstawą oznaczenia antybiotyku jest oddziaływanie antygen-przeciwciała tetracyklinowe. W ramach badań optymalizacyjnych, wykorzystując technikę elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS), Autorka zoptymalizowała wszystkie etapy konstrukcji czujnika: czas nanoszenia monowarstwy tiolu na powierzchnię elektrod złotych, czas unieruchamiania przeciwciała tetracyklinowego (czas oddziaływania z grupą funkcyjną tiolu), stężenie przeciwciała. Opracowany immunosensor charakteryzował dobrymi parametrami analitycznymi, w szczególności niską wartością granicy oznaczalności oraz szerokim zakresem liniowości. Ponadto Doktorantka zbadała specyficzność skonstruowanego czujnika immunologicznego względem tetracykliny w obecności amoksycyliny i cyprofloksacyny. Opracowany immunoczuJNIK został z powodzeniem zastosowany do oznaczania tetracykliny w tabletkce antybiotyku, a także w wodzie z Wisły wzbogaconej analitem. Doktorantka stwierdziła, że zastosowanie procedury kalibracyjnej opartej na metodzie dodatku wzorca z ekstrapolacją do sygnału analitycznego zarejestrowanego dla pierwszego dodatku wzorca, umożliwiło uzyskanie wyników dokładnych.

Podsumowując część merytoryczną, można stwierdzić, że poziom naukowy pracy wraz z zawartymi w nich nowatorskimi rozwiązaniami świadczą o rozległej wiedzy, opanowaniu wielu technik eksperymentalnych oraz umiejętność krytycznej analizy własnych osiągnięć przez Panią mgr Karolinę Starzec. Ponadto, chciałabym podkreślić, że recenzowana rozprawa doktorska zawiera znaczny aspekt praktyczny. Opracowano kilka czujników pojemnościowych do oznaczania ważnych analitów wraz z ich pełną charakterystyką analityczną. Zebrany i przedstawiony w rozprawie materiał badawczy stanowi obszerny i wartościowy wkład w poznanie

i zrozumienie elektroanalitycznej metody bazującej na zjawisku elektrostrykcji. Jakość wykonanych przez Autorkę niniejszej dysertacji badań oceniam bardzo wysoko, nie mniej jednak zazwyczaj w każdej ocenianej pracy doszukać się można różnych niejasności i uchybień i podobnie jest również w tym przypadku. Na Recenzencie ciąży przecież obowiązek wytknięcia Autorowi rozprawy niedociągnięć i sprowokowanie go do dalszej bardziej wnikliwej dyskusji. Zatem wywiązując się z tego obowiązku, muszę stwierdzić, że przedstawiona do recenzji praca zawiera ich niewiele, jednak nasuwa się kilka uwag i pytań. Zanim do nich przejdę, chciałabym podkreślić, że mają one zdecydowanie charakter polemiczny a nie krytyczny i w żaden sposób nie umniejszają bardzo wysokiej oceny recenzowanej rozprawy doktorskiej.

- 1) Czujniki pojemnościowe pozwalają na oznaczanie substancji nieaktywnych elektrodowo. Czym więc było podyktowane wybranie jonów chromu (VI) jako analitu do oznaczania którego opracowano w/w. czujnik?
- 2) Interesujące byłoby porównania proponowanych procedur oznaczania chociażby jonów chromu czy potasu oraz ich analitycznej charakterystyki z procedurami dotychczas opisanymi (np. woltamperometrycznymi, absorpcyjna czy emisyjna spektroskopia atomowa). Poza stroną czysto naukową, umiejscowiłoby to bardzo dobre wyniki uzyskane przez Doktorantkę (np. oznaczanie jonów chromu (VI) na poziomie 10^{-9} mol L⁻¹). W części literaturowej pracy brak jest informacji o innych metodach oznaczania badanych jonów czy związków chemicznych.
- 3) Jako elektrolit podstawowy w badaniach związanych z jonami chromu (VI) użyto 0.1 mol L⁻¹ NaNO₃. Czy badano wpływ innych elektrolitów? Czym podyktowany był wybór właśnie NaNO₃? Jakie cechy powinny charakteryzować elektrolit podstawowy w przypadku pomiarów pojemności dielektrycznej?
- 4) W celu sprawdzenia, czy procedura pomiarów pojemności dielektrycznej umożliwia oznaczenie chromu (VI) Doktorantka przeprowadziła pomiary w 3 zakresach stężeń (do 10, 50, 500 nmolL⁻¹). Czy praca z czujnikiem uniemożliwia osiągnięcie jednego, dużego zakresu pomiarowego? Patrząc na uzyskane liniowe zależności pojemności od stężenia uzyskuje się różne współczynniki nachylenia. Co zdaniem Doktorantki jest tego przyczyną?
- 5) Powierzchnia elektrody pracującej - ilość centrów aktywnych jest zawsze istotnym parametrem w podnoszeniu czułości oznaczenia elektrochemicznego. Analizując parametry analityczne zamieszczone w Tabeli 12.4 można zauważyć, że czujnik pojemnościowy do oznaczania chromu(VI) oparty na elektrodzie złotej o średnicy 3 mm charakteryzuje się znacznie lepszymi parametrami, w porównaniu do czujnika o średnicy 1 mm. Czy w przypadku czujnika bazującego na zmianie grubości samoorganizującej się na powierzchni elektrody monowarstwy

tiolowej na skutek zmiany natężania pola elektrycznego można stwierdzić, że im większa powierzchnia, tym czułość także większa? Co jest ograniczeniem takiego prostego przełożenia w przypadku zjawiska elektrostrykcji?

- 6) Jako elektrolit podstawowy w przypadku oznaczania jonów potasu Doktorantka wybrała kwas azotowy (V). Czy obecność dużego stężenia jonów wodorowych nie oddziaływała na terminalną grupę funkcyjną warstwy tiolowej (lukę w pierścieniu eterowym?). Badania wpływu stężenia elektrolitu mogą potwierdzać taką tezę.
- 7) Oznaczając tetracyklinę daje się zauważyć dwa zakresy liniowości $C=f(c)$. Co zdaniem Autorki pracy jest tego przyczyną?

Recenzentowi trudno było określić, którą część pracy można zaliczyć do najciekawszych osiągnięć naukowych i praktycznych Pani mgr Starzec. Wszystkie badania jakie przedstawiła w swojej pracy doktorskiej znalazły odzwierciedlenie w ich publikacji w czasopiśmie z listy filadelfijskiej o wysokim współczynniku oddziaływania: Talanta (2 artykuły), Journal of Solid State Electrochemistry (1), Bioelectrochemistry (1). Ponadto jest współautorką kolejnych 3 prac. Ilość publikacji świadczy o dużym zaangażowaniu w prace badawcze samej Doktorantki, a przy okazji potwierdza wysokie kompetencje Promotora pracy. Doktorantka przedstawiła 15 referatów i posterów na konferencjach krajowych i zagranicznych. Jest współautorką 4 rozdziałów w 4 monografiach.

Podsumowując przedstawiony do oceny dorobek doświadczalny chciałabym podkreślić, że Doktorantce udało się wykonać zamierzone cele i zakończyć swoją pracę niewątpliwymi osiągnięciami. Świadczy to o bardzo dobrych podstawach naukowych, wszechstronności i nowoczesnym podejściu Doktorantki do postawionego problemu naukowego.

Przedstawioną do recenzji pracę cechuje – jak już podkreśliłam - wysoki poziom naukowy, praca wykazuje oryginalność rozwiązań, posiada wyraźny element nowości naukowej i spełnia wszelkie wymagania Ustawy o Stopniach i Tytule Naukowym z dnia 17 marca 2003 r.(wraz z późniejszymi zmianami) stawiane rozprawom doktorskim. Wnoszę wniosek o jej przyjęcie i dopuszczenie mgr Karoliny Starzec do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie biorąc pod uwagę dorobek publikacyjny, uzyskane rezultaty i skalę trudności przeprowadzonych badań wnioskuję również o wyróżnienie recenzowanej pracy doktorskiej.

Sławomira Skrzypek

