

Prof. dr hab. Mieczysław Korolczuk

Lublin, 15.02.2021

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Natalii Festinger pt. **Materiały węglowe w elektroanalizie**
wykonanej na Wydziale Chemii Uniwersytetu Łódzkiego
pod kierunkiem prof. dr hab. Witolda Ciesielskiego jako promotora i dr Sylwii Smarzewskiej
jako promotora pomocniczego

Szerokie wykorzystanie różnych metod elektroanalitycznych wynika z możliwości osiągnięcia niskich granic wykrywalności oraz możliwości miniaturyzacji aparatury i zastosowania jej w warunkach terenowych. Ponadto koszt aparatury jest zwykle niższy niż w przypadku innych metod analitycznych. W metodach woltamperometrycznych o powodzeniu pomiarów decyduje w dużym stopniu zastosowana elektroda robocza. Bardzo istotny jest dobór materiału elektrody. Najlepszym materiałem elektrodowym zapewniającym elektrodom idealną odtwarzalność i możliwość uzyskiwania niskich granic wykrywalności przy pracy w ujemnym zakresie potencjałów jest rtęć. Obecnie dąży się do wyeliminowania rtęci jako materiału elektrodowego głównie ze względu na toksyczność par rtęci. W zakresie dodatnich wartości potencjału rtęć ulega utlenieniu i nie może być wykorzystywana jako materiał elektrody roboczej, a jako materiał elektrodowy w tym zakresie wykorzystuje się najczęściej metale szlachetne i węgiel.

W pracy doktorskiej mgr Natalii Festinger jako materiał elektrodowy do celów elektroanalitycznych wykorzystano różne formy węgla. Węgiel jako materiał elektrodowy jest stosowany od dawna, ale biorąc pod uwagę fakt, że obecnie dostępne są różne nowe formy węgla uważam, że tematyka pracy jest bardzo interesująca a uzyskanie pozytywnych wyników może przyczynić się do bardziej powszechnego zastosowania metod woltamperometrycznych. Fakt, że Doktorantka do konstrukcji zastosowała materiały nietoksyczne jest zgodny z zasadą zielonej chemii, a stosowanie takich elektrod w oznaczeniach jest przyjazne dla środowiska laboratorium.

Pracę doktorską mgr Festinger rozpoczynają wstęp, cel pracy i wykaz skrótów. We wstępie Doktorantka wyjaśniła dlaczego zajęła się węglem jako materiałem stosowanym w elektroanalizie.

Opisała krótko problem zastosowania węgla jako materiału elektrodowego przedstawiając zalety stosowania tego materiału. Na uwagę zasługuje dobrze sprecyzowany cel pracy w którym Doktorantka postanowiła dokonać charakterystyki elektrod wykonanych z różnych form węgla. W celu porównania właściwości elektrod o różnych średnicach postanowiła obliczyć powierzchnię aktywną i współczynniki chropowatości. Ponadto Doktorantka postanowiła opracować procedury analityczne oznaczania pięciu związków biologicznie czynnych a więc pokazać możliwości praktycznego wykorzystania proponowanych elektrod opartych na wykorzystaniu różnych materiałów węglowych. Przedstawiony cel pracy uważam za interesujący i zasadny.

Moje drobne uwagi do wstępnej części pracy:

Str.9 „Dodatkowym celem było określenie odwracalności i natury transportu depolaryzatora do powierzchni elektrody” – uważam, że bardziej precyzyjnym sformułowaniem byłoby sformułowanie *odwracalności procesu i natury transportu depolaryzatora*.

Str.10 skrót CTAB – wyjaśnienie za mało precyzyjne.

Część literaturową Doktorantka rozpoczęła od opisu technik woltamperometrycznych, ilustrując zmiany potencjału w opisywanych technikach jak i otrzymywany sygnał za pomocą rysunków. Są to opisy precyzyjne, ale opis Rys.1 i oznaczenia na Rys.4 nie są dokładne. Zauważone niedoskonałości:

Rys.1. Zależność potencjału pik...”- moim zdaniem słowo pik powinno być usunięte

Rys. 4. Zaznaczona na tym rysunku częstotliwość to czas impulsu, z którego można obliczyć częstotliwość.

W kolejnym rozdziale opisane są materiały węglowe wykorzystywane do produkcji elektrod roboczych. Opis oparty jest na podstawie najnowszej literatury. Wysoko oceniam ten opis i załączone ilustracje w formie rysunków i obrazu mikroskopowego.

Kolejny rozdział poświęcony jest opisowi elektrod stosowanych w metodzie woltamperometrii. W pierwszej kolejności opisane są elektrody rtęciowe zgodnie z czasem wprowadzenia tych elektrod. Doktorantka zaznaczyła osiągnięcia polskich naukowców w doskonaleniu konstrukcji elektrod rtęciowych, profesorów: Wiktora Kemuli, Zenona Kublika i Zygmunta Kowalskiego. Obecnie największe znaczenie praktyczne z elektrod zawierających rtęć ma elektroda Hg(Ag)FE i dlatego jest ona szczegółowo opisana. Poza elektrodami rtęciowymi Doktorantka opisała inne elektrody metaliczne. Wśród tych elektrod najwcześniej wprowadzona była elektroda złota W celu zastąpienia toksycznej rtęci w ujemnym zakresie potencjałów wprowadzono elektrody bizmutowe i ołowiowe. Doktorantka podała w jakiej formie najczęściej stosuje się te elektrody i wymieniła zalety i wady tych elektrod. Najwięcej miejsca w opisie

elektrod woltamperometrycznych zajmują elektrody węglowe co jest zgodne z tematyką pracy. Opisane są także elektrody stałe modyfikowane materiałami węglowymi.

W ostatnim rozdziale części literaturowej opisane są związki biologicznie czynne dla których Doktorantka opracowała procedury oznaczeń z wykorzystaniem różnych elektrod węglowych. W tym rozdziale w formie tabel scharakteryzowane są opisane w literaturze metody oznaczeń tych związków.

Podsumowując wysoko oceniam wstęp i część literaturową jako wprowadzenie do przedstawienia danych doświadczalnych prowadzących do rozwiązania postawionych problemów.

Doktorantka przedstawiła również bogate i dobrze dobrane piśmiennictwo związane z tematyką rozprawy obejmujące 320 pozycji literaturowych. Wcześniej wymieniałem tylko drobne uwagi dotyczące początkowej części pracy.

W części doświadczalnej w pierwszej kolejności Doktorantka wymieniła stosowaną aparaturę, scharakteryzowała stosowane odczynniki oraz elektrody węglowe stosowane w pracy. Szczegółowo opisała przygotowanie roztworów podstawowych, przygotowania roztworów wzorcowych i próbek. Mam tylko drobną uwagę dotyczącą przygotowania roztworów innych niż roztwory wodne. Doktorantka pisze – „mniejsze stężenia otrzymywałam poprzez odpowiednie rozcieńczenie” – nasuwa się pytanie czy dalsze rozcieńczenie dokonywano wodą czy innym rozpuszczalnikiem?

Po opisie przygotowania roztworów próbek i wzorców Doktorantka opisała elektrody węglowe stosowane w pracy i wyznaczyła parametry i właściwości elektrochemiczne elektrod stosowanych w pracy wykorzystując roztwór $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ i metodę woltamperometrii cyklicznej. Na uwagę zasługuje tabelaryczne zestawienie parametrów dla wszystkich elektrod co ułatwia czytelnikowi porównanie elektrod. Wśród elektrod stosowanych w pracy są elektrody dostępne komercyjnie oraz elektrody przygotowane przez Doktorantkę. Opis przygotowania tych elektrod jest wystarczający do przygotowania takich elektrod przez innego wykonawcę.

W dalszej części pracy Doktorantka przedstawiła badania dotyczące oznaczania wybranych związków biologicznie czynnych. Przy opracowaniu procedur oznaczania związków biologicznie czynnych dla każdego z oznaczanych związków dobrała:

- elektrody pracujące (dwie lub trzy),
- skład i pH elektrolitu podstawowego,
- technikę woltamperometryczną łącznie z parametrami występującymi w tej technice.

Moim zdaniem przy doborze czasu zatężania przy oznaczaniu dwóch związków acetaminofenu i mandipropamidu korzystniej byłoby zastosowanie niższych stężeń tych związków, a nie $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Doktorantka wytłumaczyła, że dłuższy czas nagromadzania przy stężeniu $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ nie prowadził do zwiększenia prądu piku co mogło być spowodowane zbyt dużym upakowaniem związku na powierzchni elektrody roboczej. Możliwe, że przy wyborze niższych stężeń wzrost sygnału obserwowany byłby także dla dłuższych czasów zatężania. Możliwe zatem, że przy zastosowaniu dłuższych czasów zatężania uzyskane granice wykrywalności i oznaczalności byłyby niższe, a więc korzystniejsze dla analityka.

Po zoptymalizowaniu parametrów wpływających na czułość oznaczeń Doktorantka wyznaczyła zakres liniowości krzywej kalibracyjnej oraz obliczyła granice wykrywalności, granice oznaczalności i precyzję pomiarów.

Dla każdej z opracowanych procedur zbadała wpływ potencjalnych interferentów a mianowicie innych związków organicznych oraz jonów obcych.

Poza danymi charakteryzującymi parametry analityczne uzyskane przy zastosowaniu różnych elektrod w przypadku czterech związków zaproponowała mechanizm procesu elektrodowego. Nie mam zastrzeżeń dotyczących sposobu przeprowadzenia pomiarów z tego zakresu i wyciągniętych wniosków.

Dla wszystkich badanych związków biologicznie czynnych Doktorantka uzyskała bardzo dobrą lub dobrą charakterystykę opracowanych procedur. Poprawność opracowanych procedur Doktorantka potwierdziła w wyniku analiz preparatów farmaceutycznych i w wyniku analiz próbek naturalnych takich jak: mocz, sok, woda rzeczna. Dla każdego z oznaczanych związków zbadała odzysk i precyzję oznaczeń uzyskując wyniki typowe dla metod woltamperometrycznych. Na uwagę zasługuje także sposób przedstawienia uzyskanych wyników. Doktorantka przedstawiła uzyskane woltamperogramy, krzywe kalibracyjne oraz tabelaryczne zestawienie uzyskanych wyników. Tabelaryczne zestawienie i porównanie wyników ułatwia lekturę pracy.

Opracowane procedury mają dużą szansę na zastosowanie w laboratoriach i dlatego bardzo wysoko oceniam ich wartość naukową i praktyczną.

Intersująco wygląda dorobek naukowy Doktorantki. Doktorantka jest pierwszym autorem trzech publikacji i jednej wysłanej do druku. Te publikacje są zgodne z tematyką pracy doktorskiej. Ponadto jest współautorem czterech innych publikacji. Należy zaznaczyć, że wszystkie publikacje w których Doktorantka jest współautorem opublikowane są w renomowanych czasopiśmie z listy JCR. Doktorantka jest także współautorem rozdziałów w 8 monografiach. Aktywnie uczestniczyła w konferencjach krajowych i zagranicznych. W sumie na tych konferencjach prezentowała 13 wystąpień ustnych w tym 10 na konferencjach zagranicznych oraz 19 posterów. Te dane świadczą o wyróżniającej aktywności naukowej w czasie konferencji.

Podsumowanie i wniosek końcowy

Podsumowując pragnę stwierdzić, że wszystkie zaplanowane badania zostały wykonane poprawnie. Doktorantka bardzo dobrze opanowała warsztat eksperymentalny i dobrze orientuje się w problemach związanych z konstrukcją węglowych elektrod woltamperometrycznych oraz opracowaniem nowych procedur oznaczania związków biologicznie czynnych z wykorzystaniem metod woltamperometrycznych. Wyżej wymieniłem tylko drobne uwagi, które nie wpływają na bardzo wysoką merytoryczną ocenę tej pracy.

Z pełnym przekonaniem stwierdzam, że praca spełnia warunki stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z Ustawą o Stopniach naukowych z dnia 14 marca 2003 roku. W związku z tym, zwracam się z uprzejmą prośbą do Komisji Uniwersytetu Łódzkiego do spraw stopni naukowych w dyscyplinie nauki chemiczne o dopuszczenie **mgr Natalii Festinger** do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ponadto biorąc pod uwagę fakt, że wyniki przedstawione w pracy zostały opublikowane w trzech artykułach o wysokim IF, zawarte są w jednym artykule wysłanym do druku oraz znaczący dorobek naukowy spoza rozprawy doktorskiej wnioskuję do Komisji Uniwersytetu Łódzkiego do spraw stopni naukowych w dyscyplinie nauki chemiczne o rozważenie wyróżnienia pracy doktorskiej mgr Natalii Festinger.