



UNIWERSYTET
WARSZAWSKI

Wydział Chemii



Dr hab. Beata Krasnodębska-Ostrega
Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego
Pracownia Chromatografii i Analityki Środowiska
ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa
Tel: (22) 5526375, Fax: (22) 5526434
bekras@chem.uw.edu.pl

11 sierpnia 2017 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr Ilony Weroniki Sadok

„Zastosowanie elektrod modyfikowanych polimerem i metalem w oznaczeniach woltamperometrycznych”

Rozprawa doktorska Pani mgr Ilony Weroniki Sadok zaprezentowana została w układzie cyklu pięciu opublikowanych oryginalnych publikacji, jednej wysłanej do wydawnictwa i jednego rozdziału w książce (monografii) oraz 44. stronicowego komentarza, nazywanego dalej w recenzji *Wprowadzeniem*. Praca doktorska została zrealizowana w Zakładzie Chemii Analitycznej i Analizy Instrumentalnej Wydziału Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie. Rolę promotora tej rozprawy pełniła dr hab. Katarzyna Tyszczyk-Rotko prof. nadz. UMCS.

Oceniana rozprawa doktorska dotyczy zaprojektowania z perspektywy fizykochemii modyfikacji powierzchni elektrody poprzez nałożenie warstwy polimeru (trzy związki) i dodatek mikro i nanocząstek ołowiu oraz bizmutu. Działania te miały na celu np. rozszerzenia zakresu selektywności a nie selektywność metody (np. str. 20, 24, 25), oznaczania kilku związków organicznych (kwas askorbinowy, paracetamol, kofeina i dopamina) występujących w wodach i napojach oraz oznaczenia wolnych jonów rtęci i srebra w wodzie rzecznej. Metodyka oparta jest na zastosowaniu techniki woltamperometrycznej. Autorka rozprawy sugeruje, że zastosowano prostą metodę przygotowania próbek, niestety nie mogę zgodzić się z tą opinią. Tak proste próbki naturalne, jakie były wykorzystywane nie są wyznaniem. Z perspektywy analizy środowiskowej, przygotowanie próbki jest najistotniejszym etapem pracy z matrycą naturalną. W mojej opinii proponowane metody wymagają sprawdzenia w różnych układach środowiskowych. Nawet, gdy pojawią się jakies



UNIWERSYTET
WARSZAWSKI

Wydział Chemii



problemy, to atutem proponowanych metod są imponujące granice oznaczalności. Mocną stroną tej pracy jest rzetelna analiza parametrów fizykochemicznych samego oznaczania oraz charakterystyka warstwy modyfikującej elektrodę.

Przedłożona do oceny rozprawa doktorska jest napisana w układzie tzw. spójnego tematycznie zbioru artykułów naukowych opublikowanych i wysłanego do biura edytora. Zgodnie z ustawą o stopniach i tytułach naukowych art. 13 w cykl taki mogą wchodzić jedynie opublikowane lub/i przyjęte do druku, dlatego ostaniam pracę *Publikacja 7* traktuję, jako materiał dodatkowy. Doktorantka po spisie treści przedstawiła informacje o pracach stanowiących podstawę tej rozpraw. Z racji korekty i uaktualnienia o nowe parametry propagacji (sprawdziłam w dn. 4.08.2017) stwierdzam, że obecny łączny IF tych sześciu prac to 20,827, prace te były cytowane przez innych naukowców 21 razy, średni IF załączonych publikacji wynosi 3,47 a średnie cytowanie pracy z tego cyklu to 3,5 razy. Liczba współautorów jest nie duża, mieści się z zakresie od 2 do 4. W *Publikacja 3* Doktorantka jest pierwszym autorem. Bez wątplenia można skonkludować, że badania są ważne i zostały zauważone przez środowisko naukowe. Do rozprawy dołączony został zbiór oświadczeń współautorów, co jest obecnie wymogiem przy tego typu formie rozprawy. Z tych deklaracji wynika, że udział mgr Ilony Sadok była znaczny i wynosił od 35 do 45%, przy pracach 2-4 autorskich. Był to głównie udział w pracach eksperymentalnych, częściowy w analizie wyników i częściowy przygotowywaniu manuskryptów.

Recenzowane *Wprowadzenie* to ponad 36. stron tekstu przeprowadzające przez istotne wyniki opisane w publikacjach przedstawionych w formie załączników. Kolejność proponowanych załączników jest logiczna. W rozdziale *Wstęp* Autorka przekonuje nas o wadze proponowanych badań, ale stosuje zbyt „mocne” uogólnienia mówiąc o skażeniu środowiska, tj. metale ciężkie (str. 6, 35), czy przypisanie analizie wolatemperometrycznej możliwości badania specjacji. Raczej to analiza wybranych metali i pośrednia analiza specjacyjna. W całym wstępie nadużywane jest pojęcie toksyczne i często mylnie informujące nas, że Pb, czy Bi są nietoksyczne. Toksyczna jest dawka a nie substancja. Następnie



mgr Sadok zdefiniowała cele badawcze. W tym fragmencie zabrakło hipotez, które negatywnie bądź pozytywnie weryfikowały przeprowadzone badania eksperymentalne. W rozdziale *Aktualny stan wiedzy* Autorka przedstawiła dostępne w prasie naukowej dane dotyczące tematyki rozprawy. W połączeniu z rozdziałami *Indroduction* w publikacjach jest wystarczający. Choć muszę odnotować, że Nafion był już proponowany prze 2010 rokiem, jako modyfikacja elektrody pracującej poprawiająca uzyskiwane wyniki [np. Talanta 49 (1999) 59–68]. Zabrakło mi porównania elektrod błonkowych nie-rtęciowych do „najlepszej elektrody”, jaką można stosować. Najistotniejszym rozdziałem jest *Badania własne*, gdzie Autorka rozprawy zestawiała opis zaproponowanych metod (!), które w ciekawej formie graficznej zostały zestawione w tabeli 1. Nie wiem, co na stronie 19 oznacza (Procedura 1). Krytycznie muszę zauważyć, że Autorka nadużywa zbyt ogólnych sformułowań typu: „jest podobne”, „wyniki były zgodne lub były zbliżone”, „dobra selektywność”, czy „wzmocnienie sygnału analitycznego” opisując walidacje metody. Intuicyjnie domyślam się, o co Autorce chodziło. Choć w przypadku frazy na str. 18 się pogubiłam. Cytuję: „około 3-krotny wzrost natężenia prądu pikowego utleniania kofeiny oraz 20% wzmocnienie sygnału paracetamolu”. Zgodnie z zaleceniami powinniśmy określać zakres selektywności w przypadku walidacji metod analitycznych. Jeżeli Doktorantka zdecydowała się w tabelach zamieszczać skrót LOD to powinien pojawić się obok odpowiedniej frazy (np. str. 18). Rysunki są cytatami (?) z prac opublikowanych, jeżeli tak, to powinny być to odnotowane. Na stronie 21 zestawione zostały w formie tabeli i porównane parametry analityczne proponowanych metod, nie znalazłam w tekście ani w tabeli 2 uwagi, co do naturalnych zawartości oznaczanych substancji w próbkach tj. woda. Te organiczne związki pojawiają się w środowisku naturalnym i stają się nowymi skażeniami. Proponowane metodyki mogą wesprzeć monitoring środowiska wodnego. Dlatego ważne jest, jakie niskie granice wykrywalności (GW) są „oczekiwane analitycznie”. Kolejny rozdział pracy pt. *Badania procesów elektrodowych i charakterystyka powierzchni elektrody* oraz rozdz. 2.2, to ważne element badań prowadzonych przez mgr Sadok. Jest to mocna strona tej rozprawy. Część badań dotycząca modyfikacji powierzchni elektrody polisiloksanami i polisilokwioxsanami jest dla mnie najciekawszą częścią recenzowanej pracy. Jest to kierunek badań o wysoki potencjał aplikacyjny w analizie



środowiskowej, która jest trudną częścią analityki stosowanej. Jednak rysunek 10 przedstawia analizę bardzo wysokich sygnałów analitycznych jonów Hg(II). Czy można to jakoś wytłumaczyć i ewentualnie odnieść to do innych układów elektrodowych zwykle stosowanych do tego typu analizy? Czy na stronie 33 omawiana jest czułość metody, czy granica wykrywalności tej metody? Podobną uwagę, jaką mam do tabeli 2, mam do informacji zestawionych w tabeli 3 (str. 36). Jak te zestawione granice wykrywalności mają się do analitycznego zapotrzebowania. Oczekiwałam dyskusji podczas obrony dotyczącej wyników opisanych na stronie 38. Czy naturalnie występujące jony miedzi (II) w wodach w postaci różnych związków, mogą wspomagać oznaczanie wolnych jonów rtęci (II)? Mam uwagę do fragmentu ze strony 42, czy sprawdzono wpływ dodatku jonów siarczanowych(VI) (produkt ich utleniania) na stabilność grup tiolowych. Może dodatek siarczanów wpływać inhibitująco na proces utleniania grup tiolowych, bądź odwrotnie. Nieco słabszą stroną tych badań i ich opisu w *Wprowadzeniu*, jak i publikacjach było tak zwane *Zastosowanie opracowanych procedur*. Chciałam wyjaśnić, że metoda spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS) nie jest metodą odniesienia dla pomiaru zawartości jonów Bi(III). W tym przypadku była tylko metodą porównawczą. Praca wysłana do redakcji *Sensors and Actuators B: Chemical* (nie może być częścią cyklu publikacji) jest kontynuacją badań dotyczących zastosowania funkcjonalizowanego grupami tiolowymi polisiloksanu. Tym razem sprawdzono możliwość oznaczenia bardzo niskich stężeń Ag(I). Czy ICP-MS wykorzystano w oznaczeniach srebra, w np. odświeżaczu do butów? Można byłoby włączyć analizę po nanofiltracji. Czy zostało sprawdzone, czy srebro w formie nono nie osadza się na powierzchni elektrody? Proponowana metoda została oceniona jedynie na bazie analizy statystycznej odzysku. Zadziwiona jestem badaniem zawartości wolnych jonów srebra w próbkach wody po przesączeniu przez filtr o porach 0,45µm. Chemia srebra wskazuje, że jest głównie ono w fazie zawiesin (SPM), której nie analizowano. Proponowałabym rozwinięcie badań w kierunku ekstrakcji srebra jonami chlorkowymi i rozszerzenie o frakcjonowanie fizyczne analizy tej wody. Dobrze, że w tych badaniach pojawiła się aspekt trwałości warstwy modyfikującej oraz odtwarzalności jej pracy w krótszym czasie niż poprzednio (str. 9 tej publikacji). Według mnie zbadano zbyt niski nadmiar jonów takich, jak Zn, Fe i Mn, w



UNIWERSYTET
WARSZAWSKI

Wydział Chemii



przypadków tych jonów nadmiar 1000-krotny nie byłby przesadą. W *Podsumowaniu* mgr Ilona Sadok zestawia istotne uwagi i wnioski wyprowadzone ze swoich badań. Konkludowanie, że zastosowano prostą metodykę przygotowania próbki, jest wyrazem niedocenia tego etapu. Poprawność i skuteczność tego etapu, często niedocenianego jest etapem limitującym niepewność otrzymanego wyniku. Ten etap determinuje sens środowiskowy uzyskiwanych wyników, nawet tak obiecującymi metodami analitycznymi, opartymi na analizie sygnału analitycznego zebranego na tak ciekawie zmodyfikowanych „sensorach”. Co Autorka sądzi o nazwaniu tych modyfikowanych elektrod sensorami? Coraz częściej pojawia się w polskojęzycznych publikacjach to określenie na elektrodę wskaźnikową. Kolejny rozdział pracy to *Literatura*, zawiera on 82 odnośniki jest to spis zawierający publikacje anglojęzyczne i jest częściowo spójny oraz komplementarny do cytować w pracach załączonych do cyklu. Co razem stanowi rzetelny przegląd literaturowy. Szkoda, że nie zamieszczono tytułów odsyłaczy.

Moje uwagi edytorskie i stylistyczne podawane podczas oceny kolejnych części *Wprowadzenia* nie umniejszają walorów merytorycznych rozprawy i nie rzutują na końcowy wniosek. Ogólnie oceniając język rozprawy stwierdzam, że jest poprawny, co prawda są drobne błędy stylistyczne (str. 41 raczej wrażliwość a nie czułość, która używana jest w tym tekście w innym sensie) i interpunkcyjne. Pracę czyta się dobrze, praktycznie nie ma zapożyczeń a i szata graficzna pracy jest ciekawa (np. Rys.9, czy Tab. 3). Doktoranta rozróżnia pojęcia tj. zdjęcia i obrazy, co mile cieszy.

Pani mgr Sadok po liście odnośników przedstawiła swój dorobek naukowy niewchodzący w skład rozprawy doktorskiej, jest to 5 recenzowanych prac opublikowanych w anglojęzycznych czasopismach naukowych oraz 2 dwóch nieposiadających współczynnika IF. Prace są 2-6 autorskie. Następnie załączone zostały spisy materiałów pokonferencyjnych, oraz prezentacji konferencyjnych. Szkoda, że przy tak szczegółowym spisie nie zostało zaznaczone, które wystąpienia były prezentowane przez Doktorantkę osobiście. Oba spisy są imponujące. Aktywność naukowa, jak i poziom tych badań został wielokrotnie zauważony



UNIWERSYTET
WARSZAWSKI

Wydział Chemii



przez różne gremia, o czym świadczy spis zwany *Wyróżnienia, czy Stypendia naukowe*. Pani mgr. Ilona Sadok jest osobą aktywna naukowo, ale i działa na rzecz propagowania wiedzy chemicznej.

Ostatnią częścią pracy to załączone kopie publikacji wchodzące w skład tzw. cyklu. Jest to sześć prac naukowych (Pub. 1-3 i 5-6) zrecenzowanych i opublikowanych w czasopiśmie posiadających IF, za wyjątkiem *Publikacji 4*, która jest rozdziałem w monografii. Prace te, co prawda były już recenzowane przez specjalistów w tej dziedzinie, ale mama kilka uwag. W *Publikacji 1* opisano badania dotyczące opracowania, walidacji oraz aplikacji elektrody diamentowej domieszkowanej borem modyfikowanej Nafionem i lokalnie nagromadzonym nanoforną ołowiu do oznaczania paracetamolu i kwasu askorbinowego. Według mnie badania powinny być poszerzone o sprawdzenie interferencji związków potencjalnie towarzyszące tym analitom (produkty rozkładu tych związków). W *rozdziale 3.6* jest naprawdę skromny, nie ma tam wartości liczbowych, po za stężeniami analitu. *Publikacja 2* to dalszy ciąg badań, tu obok paracetamolu (w poprzedniej pracy też był analizowany) oznaczana jest dopamina. I w tej publikacji badania fizykochemiczne są na wysokim poziomie, zaś walidacja metody jest dość skromna (rozdz. 2.4, rozdz. 3.7). Także trudno i tu jest doczytać ile pomiarów dokonywano, aby uzyskać jeden punkt na krzywych (Fig. 3, czy Fig. 7) lub wykorzystano do wyznaczenia zakresów odzysku (Tab. 3). *Publikacja 3* opisuje poszerzenie listy analitów o kofeinę. Osobiście oczekiwałam na obronie interpretacji przebiegu zależności wysokości rejestrowanego sygnału a składu elektrolitu podstawowego i kompozycji warstwy modyfikującej (Fig. 3 i 4). Nie zawsze wartość maksymalna jest wartością optymalną. Także i tu trudno doczytać ile pomiarów dokonywano, aby uzyskać jeden punkt na dowolnej krzywej. Uważam, że dobrym dowodem skuteczności proponowanej w tej publikacji metody byłoby porównanie międzymetodyczne, z metodą wykorzystującej inne zjawisk tj. spektrometria mas po rozdzieleniu chromatograficznym (LC MS) a nie z inną metodą elektrochemiczna odmiennie modyfikowaną elektrodą. Kolejna publikacja wchodząca w cykl to rozdział w monografii anglojęzycznej (*Publikacja 4*). Tu opisano przygotowanie warstwy modyfikującej w oparciu o polimer z grupami aktywnymi, którymi były grupy



UNIWERSYTET
WARSZAWSKI

Wydział Chemii



tiolowe. Modyfikacja ta miała na celu selektywne oznaczenie jonów Hg(II) na niskim poziomie stężeń. Nie znalazłam informacji, czy obwód był zamknięty podczas przenoszenia elektrody z roztworu do nagromadzenia do roztworu nazywanego roztworem do zażęzania lub detekcji (str. 186). Czy jedna wartości eksperymentalna tworzyła każdy punkt krzywej przedstawionej na Fig. 2 (str. 189). Jestem pod wrażeniem, że udało się wykreślić krzywą kalibracyjną, czy uzyskane wartości były sprawdzone w porównaniu międzymetodycznym lub oznaczanie w materiale odniesienia. W *Publikacja 5* jest, jak domniemam rozwinięciem opisanych w poprzednim załączniku badań dotyczącej opisanej warstwy modyfikującej elektrodę pracującą. Tym razem ołów był w formie nie pyłu a nanofornie. Tu szeroko zastosowane są inne metody niż woltamperometria. Czy jedna wartości eksperymentalna tworzyła każdy punkt krzywej przedstawionej na Fig. 2. Praca ta zawiera opis merytoryczny dobrze przeprowadzonej analizy fizykochemicznej układu pomiarowego. Pokusiłabym się w dalszych badaniach nad ocenę, jak śladowe ilości zawiesiny wpłynąć mogą na trwałość warstwy aktywnej elektrody, co ma miejsce w próbkach naturalnych. Wydaje mi się, że sprawdzony zakresu interferencji w przypadku Zn, Fe i Mn jest także i tu zbyt wąski (Tab. 2). Jestem pod wrażeniem wartości prądu i granicy wykrywalności. W kolejnej pracy (*Publikacja 6*) zajęto się określeniem zakresu aplikacyjności poprzednio opisanej modyfikacji (*Publikacji 5*) do określania zawartości jonów Bi(III) w wodzie rzecznej. Metoda została sprawdzana jedynie dla frakcji rozpuszczanej wody (filtracja 0,45µm), która i tak wymagała uproszczenia matrycy poprzez naświetlanie promieniowaniem UV. Jest to istotna ingerencja w próbkę a nie prosta metoda przygotowania próbki, jak Autorka konkluduje. W kontekście tych dwóch publikacji prosiłabym o wyjaśnienie [cytuję] „wykorzystanie po raz pierwszy CTAB do tworzenia porowatej struktury warstwy polimeru”. Analiza deklaracji autorów, jak i daty wysłania obu prac (*Publikacja 5* – rozdz. 3.5 i *Publikacja 6*- rozdz. 3.1) są mylące.

Pomimo moich powyższych sugestii i uwag merytorycznych, które mają charakter dyskusyjny (oczekuję krytycznej dyskusji z nimi na obronie), chciałbym wyrazić moje uznanie dla pracy eksperymentatorskiej Doktorantki, doświadczenia były dobrze zaplanowane i wykonane. Chciałam także podkreślić wysokie znaczenie naukowe uzyskanych wyników i



UNIWERSYTET
WARSZAWSKI

Wydział Chemii



ocenić recenzowaną przeze mnie pracę doktorską bardzo wysoko. Jednocześnie stwierdzam, że praca Pani mgr Ilony Sadok w pełni spełnia kryteria ustawowe stawiane rozprawom doktorskim w zakresie nauk chemicznych, zdefiniowanych w art. 13 tej ustawy. Wnoszę o dopuszczenie doktorantki do publicznej dyskusji nad rozprawą.

Dodatkowo wnioskuję o nadanie wyróżnienia tej rozprawie. Rozprawa jest spójna tematycznie, ma cechy przemyślanego eksperymentu, jest skonkludowana 5 oryginalnymi pracami opublikowanymi w liczących się czasopismach naukowych i rozdziałem w monografii anglojęzycznej. Doktorat ten zawiera znaczne novum naukowe, wyniki dotyczą wytworzenia i scharakteryzowania układów pomiarowych (kilka analitów) mają wysoki potencjał aplikacyjny w badaniach środowiskowych.

Beata Krasnodębska-Ostrega