

Prof. dr hab. inż. Wojciech Wróblewski
Zakład Mikrobioanalitiky
Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska
Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa
tel./fax: 22 234 56 31
e-mail: wuwu@ch.pw.edu.pl

Warszawa, 1 września 2017 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Ilony Sadok

*„Zastosowanie elektrod modyfikowanych polimerem i metalem
w oznaczeniach woltamperometrycznych”*

Techniki woltamperometryczne (prądowe) charakteryzują się korzystnymi parametrami analitycznymi, umożliwiającymi prowadzenie analizy śladowej w próbkach środowiskowych, biologicznych oraz przemysłowych. Ze względu jednak na coraz ostrzejsze wymagania dotyczące analizy złożonych próbek rzeczywistych, konieczne jest opracowywanie nowych i udoskonalanie istniejących już metod prądowych. Działania takie dotyczą przede wszystkim opracowania nowych konstrukcji elektrod, zastosowania nowych materiałów elektrodowych i modyfikacji procedur pomiarowych, pod kątem poprawy czułości a zwłaszcza selektywności stosowanych metod analitycznych. Jednym z szeroko stosowanych podejść w tym kierunku jest chemiczna modyfikacja elektrod pracujących, której celem jest rozwinięcie ich aktywnej powierzchni czy uzyskanie określonych właściwości elektrokatalitycznych, prowadzących do osiągnięcia wyższej czułości/selektywności procesów elektrodowych oraz umożliwiających np. immobilizację funkcjonalnych biocząsteczek. Do funkcjonalizacji elektrod poszukiwane są więc nowe materiały oraz proste i efektywne metody modyfikacji ich powierzchni.

Przedstawiona do recenzji praca doktorska mgr Ilony Sadok „Zastosowanie elektrod modyfikowanych polimerem i metalem w oznaczeniach woltamperometrycznych” dotyczy przedstawionej powyżej problematyki funkcjonalizacji elektrod. Doktorantka przedstawiła wyniki badań obejmujących opracowanie nowych, funkcjonalizowanych elektrod pracujących oraz woltamperometrycznych metod oznaczania związków biologicznie aktywnych i jonów metali ciężkich (głównie w próbkach farmaceutycznych, środowiskowych i spożywczych). Rozprawa została przygotowana w Zakładzie Chemii Analitycznej i Analizy Instrumentalnej Wydziału Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, pod kierunkiem dr hab. Katarzyny Tyszczyk-Rotko, prof. UMCS.

Rozprawę doktorską stanowi spójny tematycznie cykl 6 artykułów opublikowanych w renomowanych czasopismach naukowych (*Electroanalysis*, *Talanta*, *Electrochimica Acta*, *Sensors Actuators B*) oraz jako rozdział w monografii *Sensing in Electroanalysis*, o łącznym współczynniku oddziaływania $IF=18,93$. Należy tutaj zaznaczyć, że artykuł 7 nie może być włączony do spójnego tematycznie cyklu artykułów stanowiących rozprawę, ponieważ nie został opublikowany w dniu złożenia pracy doktorskiej (z tego względu wyniki przedstawione w tej pracy nie zostały omówione i ocenione w niniejszej recenzji). Oceniane publikacje są wieloautorskie, przy liczbie autorów zmieniającej się od dwóch do czterech. Przedstawione oświadczenia współautorów wskazują jednak, że Doktorantka była głównym realizatorem koncepcji modyfikacji elektrod, przeprowadziła staranną optymalizację metodyki modyfikacji elektrod jak i procedur analitycznych oraz zastosowała opracowane narzędzia w oznaczaniu wybranych analitów w próbkach rzeczywistych.

Jednotematyczny cykl artykułów uzupełniony został krótkim (50-stronicowym) wstępem – przewodnikiem, w którym Doktorantka wprowadziła czytelnika w problematykę badań oraz przedstawiła zwięźle omówienie wyników uzyskanych i prezentowanych w pracach. Tekst zamyka streszczenie w języku polskim i angielskim oraz omówienie pozostałych osiągnięć naukowych Doktorantki (zawiera: 17 rysunków, 4 tabele oraz 82 odnośniki do literatury). Przewodnik został zredagowany logicznie i czytelnie, a nieliczne błędy redakcyjne czy skróty myślowe nie wpływają na jego czytelność.

Szczegółowe omówienie rozprawy doktorskiej

Prace badawcze prowadzone w ramach przewodu doktorskiego można rozdzielić na dwa kierunki, w toku których zaproponowane zostały różne metodyki modyfikacji elektrod pracujących a opracowane procedury zostały wykorzystane w analizie związków biologicznie czynnych oraz kationów metali. Badania w obydwu nurtach realizowane były wg podobnego schematu i obejmowały następujące etapy:

- opracowanie i optymalizacja procesu modyfikacji powierzchni elektrod pracujących,
- fizykochemiczna charakterystyka powierzchni funkcjonalizowanych elektrod,
- badanie mechanizmów procesów elektrodowych,
- opracowanie i optymalizacja elektroanalitycznych procedur oznaczania wybranych analitów,
- wyznaczenie podstawowych parametrów analitycznych opracowanych metod i ich porównanie z parametrami metod opisywanych w literaturze,
- zastosowanie opracowanych procedur w analizie związków biologicznie czynnych oraz jonów metali ciężkich w próbkach rzeczywistych i porównanie uzyskanych wyników z otrzymanymi za pomocą innych technik analitycznych.

W części pierwszej (publikacje 1-3), poświęconej oznaczaniu substancji leczniczych, zastosowano modyfikację elektrod diamentowych domieszkowanych borem błonką kationo-wymiennego polimeru – Nafionu oraz metalem (ołowiem lub bizmutem). Na szczególne podkreślenie zasługuje tutaj bardzo staranny proces optymalizacji funkcjonalizacji elektrod, przeprowadzony zarówno na etapie nakładania polimeru jak i elektrochemicznego osadzania in-situ drobin metalu. Powierzchnię otrzymanych elektrod pracujących badano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego z przystawką EDS, obrazując osadzenie drobin metalu, ich wielkość i sposób rozmieszczenia. Modyfikowane elektrody były wykorzystane w opracowaniu procedur elektroanalitycznych, umożliwiających jednocześnie oznaczanie: paracetamolu i kwasu askorbinowego lub dopaminy (elektrody modyfikowane Pb) oraz paracetamolu i kofeiny (elektrody modyfikowane Bi). Zaletą takich metod była znaczna poprawa rozdzielania sygnałów dla poszczególnych analitów oraz wzmocnienie natężenia prądów pików, w stosunku do elektrod niemodyfikowanych, i w konsekwencji niższe granice wykrywalności oznaczanych związków w porównaniu z elektrodami opisanymi w literaturze. Efektywność przygotowanych elektrod i procedur Doktorantka potwierdziła w trakcie analizy wymienionych związków w próbkach rzeczywistych (preparaty farmaceutyczne, suplementy diety, napoje, płyny ustrojowe). Uzyskane wyniki, porównane z tymi otrzymanymi za pomocą techniki HPLC, udowodniły, że jednoczesna modyfikacja elektrod błonką Nafionu i metalem pozwala na obniżenie granic wykrywalności analitów przy znaczącej poprawie selektywności oraz powtarzalności mierzonych sygnałów analitycznych.

W drugiej części (publikacje 4-6), Doktorantka zaproponowała modyfikację powierzchni elektrod z węgla szklistego poprzez osadzenie porowatych materiałów krzemooorganicznych oraz nanocząstek metali. W badaniach wykorzystano znaną metodę zol-żel, pozwalającą na nałożenie warstwy (błonki) polisiloksanu funkcjonalizowanego grupami tiolowymi (stosowany był również polisilseskwioksan, jednak wyniki związane z użyciem tego materiału nie zostały zaprezentowane w pracach 1-6). Elektrody pokryte błonką polimeru modyfikowano w różny sposób metalicznym ołowiem: wprowadzając pył ołowiany do zolu polisiloksanu lub w drodze elektrochemicznej redukcji jonów ołowiu, w trakcie etapu zatężania analitu (co doprowadziło do otrzymania nanocząstek ołowiu w warstwie polimeru). Przeprowadzono pracochłonną optymalizację metodyki funkcjonalizacji elektrod, obejmującą sposób osadzania polimeru i nanocząstek ołowiu, oraz warunki prowadzenia analizy. Tak otrzymane elektrody zostały użyte w opracowaniu woltamperometrycznych procedur oznaczania śladowych ilości jonów rtęci i bizmutu, składających się z następujących etapów: kompleksowania analitu przez grupy tiolowe, elektrochemicznego zatężania analitu (redukcja do postaci metalicznej) z jednoczesnym osadzeniem modyfikatora błonki, rejestracji sygnału analitycznego techniką SWV. Uzyskano około 5-krotne wzmocnienie sygnału prądowego Hg(II) oraz 2-krotny wzrost natężenia prądu pików utleniania Bi(III) w przypadku elektrod modyfikowanych osadzonym

in-situ ołowiem, w porównaniu do elektrod niemodyfikowanych metalem tj. jedynie z błoną polimeru (dla elektrod modyfikowanych pyłem ołowianym obserwowano jedynie 2,5-krotne wzmocnienie sygnału Hg(II)). Ważnym zadaniem było również wyznaczenie selektywności, powtarzalności, odtwarzalności oraz stabilności długoterminowej elektrod – parametrów pracy określających możliwość ich rzeczywistej aplikacji. Na koniec, opracowane procedury testowano w analizie śladowych stężeń jonów Hg(II) i Bi(III) w próbkach rzeczywistych oraz certyfikowanych materiałach odniesienia; uzyskane wyniki, porównywalne z otrzymanymi za pomocą metod referencyjnych, wskazały na ich wysoki potencjał aplikacyjny. Równolegle, podjęte zostały próby zastąpienia ołowiu drobinami innych metali (Bi, Sb, Cu, Au, Ag), które doprowadziły jednak do spadku czułości oznaczeń.

Doktorantka prowadziła także, w tej części pracy, szczegółowe badania właściwości fizykochemicznych otrzymywanych warstw polisiloksan/nanocząstki Pb z wykorzystaniem kilku technik instrumentalnych (TEM, XPS, FTIR, ^{29}Si NMR) oraz analizy adsorpcji/desorpcji azotu. Eksperymenty umożliwiły otrzymanie warstwy polisiloksanu o odpowiednio rozwiniętej strukturze porowatej po optymalizacji warunków prowadzenia jego syntezy. Ponadto, analiza widm NMR doprowadziła Doktorantkę do wyjaśnienia mechanizmu spadku czułości elektrod po upływie 14 dni ich użytkowania.

Ocena merytoryczna rozprawy doktorskiej

Tematyka pracy doktorskiej jest ciekawa i ważna z punktu widzenia udoskonalania parametrów analitycznych stosowanych metod woltamperometrycznych, w tym przypadku poprzez zastosowanie elektrod pracujących o oryginalnej konstrukcji zaproponowanej przez mgr Ilonę Sadok. Z uwagi na obowiązek krytycznej oceny rozprawy doktorskiej, chciałbym jednak przedstawić pewne uwagi ogólne i szczegółowe.

Dobór i układ zagadnień omówionych w przewodniku, poprzedzającym opublikowane prace, uważam za trafny i czytelny. Autorka przedstawiła zwięźle problematykę modyfikacji powierzchni elektrod pracujących oraz syntetyczne omówienie uzyskanych wyników badań. Niektóre zagadnienia nie zostały może dostatecznie szczegółowo omówione, co jednak, z uwagi na wybraną przez Doktorantkę formę rozprawy, jest usprawiedliwione.

Najważniejszym elementem rozprawy, podlegającym szczegółowej ocenie, są wyniki badań przedstawionych w opublikowanych artykułach, które powinny stanowić oryginalne rozwiązanie postawionego problemu naukowego. Z pełnym przekonaniem mogę stwierdzić, że prace badawcze zrealizowane przez Panią Ilonę Sadok spełniają powyższy warunek i potwierdzają Jej umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Wniosek ten uzasadnia: opis przeprowadzonych badań, dyskusja wyników oraz sformułowane konkluzje, które potwierdziły właściwe zaplanowanie oraz wykonanie eksperymentów, doprowadzając Doktorantkę do realizacji postawionych celów.

Przedstawione w recenzowanej pracy rezultaty wnoszą istotne elementy nowości w rozwoju nowych narzędzi a także metod elektroanalitycznych. Do najważniejszych osiągnięć Doktorantki, które chciałbym podkreślić, należy:

- połączenie koncepcji modyfikacji elektrod warstwą polimeru (Nafionu lub porowatego polisiloksanu z grupami tiolowymi) oraz metalem (nanocząstkami) – doprowadziło to do rozwinięcia powierzchni aktywnej elektrod i efektywnego załężania analitów,
- opracowanie prostej i szybkiej metodyki przygotowania elektrod pracujących o niskiej toksyczności, charakteryzujących się dobrą powtarzalnością i odtwarzalnością,
- opracowanie/optimalizacja procedur oznaczania śladowych ilości wybranych analitów o konkurencyjnych parametrach analitycznych (selektywność, granica wykrywalności) w stosunku do metod chromatograficznych i spektralnych.

Do przedstawionych przez Doktorantkę wyników mam jedynie kilka uwag/pytań, które nie wpływają na moją wysoką ocenę rozprawy doktorskiej:

- nie do końca jasno opisane są wyniki dotyczące powtarzalności/odtwarzalności elektrod, w tym konieczność stosowania czyszczenia elektrochemicznego elektrod; w publikacji 5 mylony jest termin „stabilność długoterminowa” z „odtwarzalnością” elektrod,
- w przypadku elektrod modyfikowanych polisiloksanem/pyłem ołowianym przedstawione zostały jedynie wstępne wyniki badań (brakuje tutaj opisu: selektywności oraz wpływu interferentów, powtarzalności/odtwarzalności elektrod czy wyników oznaczeń Hg(II)),
- stwierdzenie na stronie 52: „Funkcjonalizacja polimeru grupami tiolowymi pozwala na selektywne kompleksowanie jonów metali...” nie jest chyba w pełni uzasadnione.

Podsumowanie recenzji

Na zakończenie recenzji chciałbym podkreślić, że rozprawa doktorska mgr Ilony Sadok „Zastosowanie elektrod modyfikowanych polimerem i metalem w oznaczeniach woltamperometrycznych” przedstawia dużą wartość pod względem aplikacyjnym. Oryginalne wyniki wskazują na potencjalne możliwości zastosowania opracowanych modyfikowanych elektrod oraz procedur pomiarowych do szybkiej analizy śladowej. Zaletą proponowanej metodyki jest jej relatywnie niski koszt i prostota, przy zachowaniu korzystnych parametrów analitycznych.

Podsumowując, założenia prac badawczych zostały zrealizowane a praca doktorska mgr Ilony Sadok stanowi nowość naukową w dziedzinie projektowania nowych narzędzi i metod elektroanalitycznych. Na tej podstawie stwierdzam, że rozprawa doktorska spełnia kryteria określone w art. 13 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65 poz. 595 ze zm. w Dz. U. Nr 164 poz. 1365), wnosząc więc o jej przyjęcie i dopuszczenie do publicznej obrony.

Wroblewski