

Łódź, dn. 27.08.2018 r.



Prof. dr hab. Witold Ciesielski  
Zakład Analizy Instrumentalnej  
Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej  
90-236 Łódź, ul. Pomorska 163  
e-mail: [witold.ciesielski@chemia.uni.lodz.pl](mailto:witold.ciesielski@chemia.uni.lodz.pl)

**Recenzja pracy doktorskiej mgr Mateusza Ochaba  
„Zastosowanie nowej konstrukcji elektrod do oznaczeń i specjacji wybranych  
jonów i związków organicznych metodą woltamperometrii stripingowej”  
wykonanej pod opieką prof. dr hab. Mieczysława Korolczuka  
w Zakładzie Chemii Analitycznej i Analizy Instrumentalnej  
Wydziału Chemii UMCS.**

Zespół kierowany przez profesora Mieczysława Korolczuka, którego członkiem jest mgr Mateusz Ochab, specjalizuje się od wielu lat w konstrukcji nowych elektrod znajdujących zastosowanie w woltamperometrii.

Recenzowana praca doktorska jest wyraźną kontynuacją tego nurtu i dotyczy zastosowania stałej elektrody ołowiowej oraz wykorzystania podwójnego nagromadzenia i stripingu w woltamperometrii stripingowej.

Woltamperometria stripingowa należy do bardzo czułych metod analitycznych dzięki wykorzystaniu zatężania analitu z badanego roztworu i umożliwia oznaczanie kationów, anionów oraz wielu związków organicznych. Ważną zaletą tej metody jest niski koszt aparatury i możliwość miniaturyzacji układu pomiarowego. Istotnym trendem w woltamperometrii jest poszukiwanie nowych elektrod bardziej przyjaznych środowisku niż najczęściej stosowana

elektroda rtęciowa. Podwójne nagromadzanie i striping wprowadzone do woltamperometrii przez profesora Mieczysława Korolczuka w ostatnich latach umożliwia obniżenie granicy oznaczalności. Prace podjęte przez Autora rozprawy wpisują się w aktualny kierunek nowoczesnej chemii analitycznej w analizie śladowej. Dlatego też uważam wybór tematyki badawczej za zasadny.

Recenzowana rozprawa doktorska liczy 195 stron i obejmuje: Wstęp, Część literaturową, Część doświadczalną, Wnioski, Streszczenie, Literaturę, oraz Dorobek naukowy Autora. Cytowana literatura zawiera 265 pozycji właściwie dobranych i związanych z tematyką pracy, co świadczy o głębokim przeanalizowaniu opisywanych zagadnień. Dużą pomocą jest zamieszczony na początku pracy wykaz skrótów.

Struktura pracy jest przejrzysta, odpowiada tytułowi i koncepcji pracy oraz zakresowi wykonanych badań. Główne części pracy kończą się krótkim podsumowaniem co ułatwia czytelnikowi przyswojenie całości obszernej dysertacji i porządkuje zawarte informacje.

W I rozdziale obszernej części literaturowej Doktorant dogłębnie scharakteryzował aktualny stan wiedzy dotyczący woltamperometrii stripingowej opisując elektrody rtęciowe, złote, bizmutowe, ołowiowe, miedziowe i różnego rodzaju mikroelektrody oraz naczynka stosowane w pomiarach woltamperometrycznych. Rozdział II przedstawia sposoby obniżania granicy wykrywalności w analizie stripingowej uwzględniające metody impulsowe, metody typu dysk – pierścień, wykorzystanie metod katalitycznych oraz szczegółowy opis podwójnego nagromadzania i stripingu. W kolejnych rozdziałach części literaturowej zostały opisane znane procedury oznaczeń molibdenu, rutozydu, kwasu foliowego oraz analiza specjacyjna arsenu i selenu ze szczególnym uwzględnieniem metod elektrochemicznych.

Nasuwa się pytanie - Dlaczego nie opisano literaturowych metod oznaczania kobaltu i niklu oraz cytrynianu sildenafilu, które były obiektami badań w części doświadczalnej?

Pierwsza część pracy doświadczalnej jest poświęcona opracowaniu procedur oznaczania jonów metali i biologicznie czynnych związków organicznych z wykorzystaniem stałej elektrody ołowiowej. Na początku Doktorant opisał wytwarzanie stałej elektrody ołowiowej z dostępnej handlowo folii ołowiowej, jej czyszczenie i aktywację. Elektroda taka była stosowana po raz pierwszy w woltamperometrii i jak to zostało przedstawione w pracy odznaczała się dobrą powtarzalnością pomiarów. W kolejnych rozdziałach można znaleźć

opisy wykorzystania tej nowej elektrody do oznaczeń śladowych ilości jonów Mo(VI), Co(II), Ni(II) oraz cytrynianu sildenafilu, rutozydu i kwasu foliowego z wykorzystaniem adsorpcyjnej woltamperometrii strippingowej. Mo(VI) oznaczano w kompleksie z Alizaryną S a Co(II) i Ni(II) w kompleksie z nioksymem. W każdej z opisanych procedur analitycznych prawidłowo dobrano optymalne warunki analizy, wyznaczono zakres liniowości krzywej kalibracyjnej i zbadano wpływ interferentów. Ocenę prawidłowości zaproponowanych procedur oznaczania jonów metali dokonano przez oznaczenie ich zawartości w certyfikowanych materiałach odniesienia. Zaprezentowano również możliwość oznaczania tych jonów metali w próbkach wód naturalnych. Cytrynian sildenafilu, rutozyd i kwas foliowy oznaczano w preparatach farmaceutycznych i uzyskano wyniki zgodne z wartościami deklarowanymi przez producentów.

Doktorant wykazał, że granice wykrywalności przy zastosowaniu zaproponowanej elektrody i stosowanej wcześniej błonkowej elektrody ołowiowej są zbliżone. Jednocześnie można stwierdzić, że stała elektroda ołowiowa jest bardziej przyjazna dla środowiska niż błonkowa elektroda ołowiowa lub elektroda rtęciowa

Porównanie stałej elektrody ołowiowej i błonkowej elektrody ołowiowej wyraźnie wskazuje zalety tej pierwszej: wyeliminowanie etapu nagromadzania błonki ołowiu skraca czas analizy oraz zmniejsza ilość ołowiu w ściekach. Mała masa ołowiu elektrody umożliwia przeprowadzenie setek pomiarów bez jej znaczącego zniszczenia.

Drugi obszar badań pracy doktorskiej dotyczy oznaczania jonów As(III) i Se(IV) przy zastosowaniu podwójnego nagromadzania i strippingu. W tej nowatorskiej procedurze stosowany był zestaw dwóch elektrod roboczych: generowanej *ex situ* błonkowej elektrody złotej wytwarzanej na powierzchni węgla szklanego oraz zespół mikroelektrod złotych. Przeprowadzono optymalizację wszystkich parametrów wpływających na wyniki oznaczeń i zbadano wpływ kilkunastu interferentów. Zastosowanie powyższej procedury umożliwia obniżenie granicy oznaczalności o jeden rząd wielkości w porównaniu do układu klasycznego z jedną elektrodą pracującą. Nowa woltamperometryczna procedura oznaczania śladów As(III) przedstawiona w pracy umożliwia zmniejszenie wpływu interferentów głównie jonów ołowiu i miedzi często występujących razem z arsenem. Wpływ Pb(II) ograniczono stosując jako czynnik kompleksujący Na<sub>2</sub>EDTA. Natomiast wykorzystanie strippingu chemicznego As(III) z

pierwszej elektrody przy użyciu rozpuszczonego w roztworze tlenu znacznie ograniczyło wpływ jonów Cu(II).

Poprawność zaproponowanej metody sprawdzono przez oznaczenie Se(IV) w certyfikowanym materiale odniesienia uzyskując wyniki zgodne z wartością deklarowaną.

Dla obydwu nowatorskich procedur uzyskane odzyski analitów z próbek rzeczywistych wód naturalnych w granicach 95-105% świadczą o możliwości praktycznych zastosowań.

Zaprezentowane wyniki wskazują, że opracowane procedury można zastosować do oznaczania subnanomolowych stężeń As(III) i Se(IV) w obecności jonów obcych. Wysoki poziom prac został potwierdzony ich opublikowaniem w wiodącym czasopiśmie analitycznym Talanta.

Zamieszczona w końcowej części rozprawy tabela 17.1 zawierająca charakterystykę analityczną zaproponowanych metod tj. stosowane elektrody, czasy nagromadzenia, zakresy liniowości krzywych kalibracyjnych i granice wykrywalności jest dobrym podsumowaniem wykonanej pracy.

Dyskusyjną sprawą jest zamieszczenie w tytule rozprawy doktorskiej słowa „specjacji” i pisanie o analizie specjacyjnej arsenu i selenu w rozdziałach 14 i 15. O analizie specjacyjnej mówimy gdy oznaczamy różne formy chemiczne lub fizyczne danego pierwiastka. W części doświadczalnej pracy opisano oznaczanie arsenu i selenu tylko w postaci jednego rodzaju jonów As(III) , Se(IV) i nie ma żadnych odniesień do innych form tych pierwiastków. Tytuły artykułów powstałych na podstawie rozprawy doktorskiej :

*Determination of As(III) by anodic stripping voltammetry following double deposition and stripping steps at two gold working electrodes* , Talanta 144(2015) 517-521;

*Determination of trace Se(IV) by anodic stripping voltammetry following double deposition and stripping steps*, Talanta 165(2017) 364-368

nie zawierają słowa specjacja i jest to właściwe podejście.

Reasumując Doktorant wykazał się bardzo dobrą znajomością literatury przedmiotu, czego dowodem jest umiejętnie cytowana bibliografia, którą należy uznać za cenne źródło informacji. Recenzowana rozprawa zawiera wiele elementów nowości naukowej przyczyniających się do rozwoju metod woltamperometrycznych. Tematyka pracy jest ciekawa

i dobrze wkomponowana w światowy nurt badań elektroanalitycznych. Należy stwierdzić, że Autor w pełni osiągnął postawiony cel pracy. Wykazał przy tym zarówno umiejętność zaplanowania eksperymentu jak i właściwe posługiwanie się współczesnymi technikami badawczymi. Odnośnie strony redakcyjnej uważam, że układ pracy jest przejrzysty, tekst, schematy i rysunki zostały starannie przygotowane.

Wobec stwierżeń o kompletności pracy, o celowości podjęcia jej tematyki oraz bezspornym zrealizowaniu celu uważam, że praca spełnia wszelkie wymagania stawiane przez ustawę o stopniach naukowych i wnioskuję o jej przyjęcie oraz dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu przed Radą Wydziału Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie.

Jednocześnie biorąc pod uwagę bardzo duży wkład pracy własnej, ciekawe przedstawienie otrzymanych wyników i wartościowe rezultaty, których znaczna część została już opublikowana w wiodących czasopismach z listy filadelfijskiej składam wniosek o wyróżnienie tej rozprawy doktorskiej.

KIEROWNIK  
ZAKŁADU ANALIZY INSTRUMENTALNEJ  
w Katedrze Chemii Nieorganicznej i Analitycznej UL  
  
prof. zw. dr hab. Witold Ciesielski