



Kielce, 12.08.2019 r.

Dr hab. Sławomir Michałkiewicz prof. UJK

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

mgr Katarzyny Jędruchniewicz
pod tytułem

**„Nowe zastosowania elektrod sitodrukowanych w analizie śladowej jonów metali
w próbkach wód”**

Przedłożona do oceny rozprawa doktorska została wykonana w Zakładzie Chemii Analitycznej i Analizy Instrumentalnej Wydziału Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie pod kierunkiem naukowym Pani dr hab. Katarzyny Tyszczyk-Rotko prof. nadzw. UMCS.

Recenzję sporządzono na zlecenie Pani prof. dr hab. Anny Deryło-Marczewskiej, Dziekana Wydziału Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie.

Wprowadzenie

Rozprawę doktorską Pani mgr Katarzyny Jędruchniewicz stanowi cykl spójnych tematycznie prac obejmujący cztery publikacje w czasopismach indeksowanych w bazie JCR: Journal of The Electrochemical Society (2 artykuły), Analytica Chimica Acta i Journal of Electroanalytical Chemistry. Sumaryczny Impact Factor prac Doktorantki wynosi 15.256. Opublikowanie prac w tak renomowanych czasopismach świadczy o ich wysokiej jakości i jest niewątpliwym osiągnięciem Doktorantki i Pani Promotor. Należy zaznaczyć, że były one opublikowane w latach 2017 i 2018 (po jednej publikacji) oraz w roku 2019 (2 publikacje). Wszystkie wymienione prace są autorstwa Doktorantki i Promotora. W dwóch z nich Doktorantka jest pierwszym autorem, w tym w najwyższym punktowanym czasopiśmie Analytica Chimica Acta oraz w Journal of Electroanalytical Chemistry, a udział Jej w ich powstaniu był dominujący (60% i 70%). Udział Doktorantki w powstaniu dwóch pozostałych publikacji wynosił po 45%. Polegał on głównie na współudziale w tworzeniu koncepcji pracy, wykonywaniu badań, analizie danych doświadczalnych i współredagowaniu manuskryptu.

Przedstawione jako podstawa rozprawy doktorskiej publikacje nie są jedynymi osiągnięciami Doktorantki. Pozostałe, ale równie znaczące to sześć publikacji, z czego pięć ukazało się w czasopismach z listy JCR o wysokim współczynniku oddziaływania (od 1.425 dla Open Chemistry do 4.916 w przypadku Talanty). Oprócz powiązanych tematycznie

z rozprawą zagadnień dotyczących jonów Cd(II), Pb(II), U(VI) i Cr(VI), obejmują one również oznaczanie związków organicznych: kwasu oleanolowego i ursolowego oraz dopaminy i paracetamolu. Ich sumaryczny IF wynosi 15.706 i jest nawet nieco wyższy w porównaniu do prac stanowiących podstawę rozprawy doktorskiej. Doktorantka jest ponadto współautorką pięciu rozdziałów w monografiach i szesnastu recenzowanych artykułów pokonferencyjnych w języku polskim. Była Ona również współautorką aż 102 doniesień konferencyjnych. Wysoka jakość jedenastu prezentacji została wyróżniona przez organizatorów.

Łączny IF wszystkich dziesięciu prac, w których Doktorantka jest współautorką wynosi 30.962. Taki dorobek jest jak na rozprawę doktorską bardzo wysoki i świadczy o Jej zaangażowaniu w pracę naukową oraz o aktywności całego zespołu.

Ocena formalno-merytoryczna pracy

Tematyka badawcza Pani mgr Katarzyny Jędruchniewicz dotyczy bardzo ważnego zagadnienia związanego z ochroną środowiska naturalnego. Rozwój cywilizacyjny, poza niewątpliwie pozytywnymi skutkami, przynosi również degradację środowiska, czego efektem są nękające ludzi choroby cywilizacyjne. Mają w tym swój udział również kumulujące się w organizmach jony metali ciężkich. Skutki ich działania nie zawsze są odczuwalne natychmiast, ale jak słusznie pisze Doktorantka we wstępie do rozprawy, mogą się ujawniać nawet w kolejnych pokoleniach. Postępująca degradacja środowiska oraz wzrastająca świadomość zagrożeń wymuszają konieczność opracowywania skutecznych, szybkich i czułych metod kontroli poziomu zanieczyszczeń. Ogromną rolę do odegrania ma pod tym względem zminiaturyzowana aparatura pomiarowa, w której z powodzeniem mogą być wykorzystane metody woltamperometryczne. Zagadnienia tego dotyczy przedłożona do oceny rozprawa doktorska.

Rozprawa liczy 70 stron i rozpoczyna się spisem treści, po którym Doktorantka przedstawiła listę czterech publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe wraz z ich danymi bibliograficznymi. Właściwą część pracy poprzedza wstęp zawierający ściśle nakreślony cel badań. Było nim opracowanie woltamperometrycznych procedur oznaczania wybranych jonów metali w próbkach wód naturalnych z wykorzystaniem elektrod sitodrukowanych, które mogłyby być zastosowane w przenośnych analizatorach stosowanych w badaniach terenowych. Urządzenia takie pozwalają na monitorowanie jakości wód i szybkie wykrywanie skażeń w miejscu ich wystąpienia, eliminują koszty transportu i zapobiegają zmianom składu próbek w czasie. Z tego powodu tematyka podjęta przez Doktorantkę może mieć istotne znaczenie praktyczne. Poprawę właściwości elektrochemicznych węglowych elektrod pracujących Doktorantka zamierzała uzyskać poprzez modyfikację ich powierzchni za pomocą błonki bizmutu lub ołowiu. Badania miały również dotyczyć opracowania procedur minimalizacji interferencji pochodzących od składników matrycy wód naturalnych: jonów metali i surfaktantów.

W rozdziale 1 zatytułowanym *Aktualny stan wiedzy* Doktorantka w sposób encyklopedyczny opisała charakterystykę elektrod sitodrukowanych, sposób ich konstruowania, możliwości modyfikacji zmierzające do zwiększenia powierzchni aktywnej czy zminimalizowania interferencji pochodzących od innych niż analit składników próbki oraz zastosowanie do oznaczania jonów metali na śladowym poziomie stężeń. Rozdział kończy czterostronicowa tabela zawierająca zestawienie parametrów analitycznych procedur oznaczania jonów Cd(II), Pb(II), Tl(I), U(VI) i Mo(VI) uzyskanych na elektrodach

sitodrukowanych z modyfikowaną powierzchnią. Informacje zawarte w omawianej tabeli odnoszą się zarówno do danych literaturowych, jak również dotyczą wyników własnych. Autorka zbyt skrótowo potraktowała jednak treści tego rozdziału. Aktualny stan wiedzy dotyczący jedynie elektrod sitodrukowanych jest opracowany bardzo pobieżnie (tylko niecałe dwie strony tekstu) i nie zawiera pogłębionej analizy danych prezentowanych w tabeli. W rozdziale tym brakuje mi porównania parametrów analitycznych procedur oznaczania wymienionych jonów uzyskanych z zastosowaniem innych elektrod pracujących, np. elektrody rtęciowej i wykazania w ten sposób zalet elektrod sitodrukowanych. Nie rozumiem dlaczego Doktorantka nie zamieściła informacji na temat wyników prac własnych, opisanych w publikacjach nie wchodzących w skład rozprawy doktorskiej, a dotyczących jonów Cd(II), Pb(II) i U(VI) (publikacje oznaczone numerami 2, 3 i 5 w rozdziale 7). Według mnie rozdział ten powinien również zawierać opis technik woltamperometrycznych stosowanych w badaniach, krótkie informacje na temat przyczyn wyboru konkretnych jonów do analizy, opis ich właściwości i wpływu na funkcjonowanie organizmu człowieka.

W rozdziale 2 noszącym tytuł *Badania własne*, Doktorantka omówiła uzyskane wyniki dotyczące opracowania woltamperometrycznych procedur oznaczania jonów Cd(II), Pb(II), Tl(I), U(VI) i Mo(VI) z wykorzystaniem sitodrukowanych elektrod węglowych modyfikowanych błoną bizmutu lub ołowiu. Jego treści zostały pogrupowane tematycznie, wspólnie dla wszystkich publikacji. Kolejne podrozdziały zawierają informacje na temat procedur modyfikacji elektrod sitodrukowanych błoną metalu i charakterystykę ich powierzchni, optymalizacji woltamperometrycznych procedur oznaczania badanych jonów metali i wyznaczania ich parametrów analitycznych, minimalizacji interferencji pochodzących od składników próbek środowiskowych oraz sprawdzenia poprawności procedur z wykorzystaniem certyfikowanych materiałów odniesienia i wód środowiskowych. Układ treści tego rozdziału wydaje się być logiczny i przemyślany. Jego słabą stroną jest jednak zbyt daleko idący stopień uogólnień dotyczący analizy uzyskanych wyników i ich interpretacji. Lektura rozdziału nie pozwala na właściwą ocenę dokonań Doktorantki. Było to możliwe dopiero po analizie tekstów publikacji.

Na wstępie autorka przedstawiła przyczyny wycofywania z użytku elektrod rtęciowych i zastępowania ich błonkowymi elektrodami bizmutowymi lub ołowiovymi. Uzasadniła również rolę mediatora na etapie przygotowania tego typu elektrod. Według Doktorantki, poprawia on właściwości elektrochemiczne elektrod modyfikowanych poprzez zwiększenie powierzchni aktywnej, co wzmacnia sygnały analityczne i obniża granice wykrywalności. Jony Zn(II) jako mediator zastosowano jednak jedynie podczas modyfikacji błoną bizmutu elektrody służącej do oznaczania Cd(II) i Pb(II) (publikacja 1). Omawiając optymalizację procedur modyfikacji powierzchni elektrod Doktorantka ograniczyła się do podania informacji, co podlegało temu procesowi, a zoptymalizowane parametry przedstawiła w tabeli 2. Nie zostały one jednak, choćby w minimalnym stopniu skomentowane. Komentarzem było jedynie stwierdzenie, że „*modyfikacja powierzchni elektrody przyczyniła się do znaczącego (?) wzmocnienia sygnałów analitycznych oznaczanych jonów metali*”, co zostało zilustrowane rysunkami 2 i 3. One również, podobnie jak rys. 4, pozostały bez odpowiedniego omówienia.

W kolejnym podrozdziale Doktorantka przedstawiła procedury oznaczania wybranych do analizy jonów metali. Również i w tym przypadku zostały one przedstawione w sposób nad wyraz skrótowy. Doktorantka podała jedynie elementy podlegające optymalizacji,

a zoptymalizowane parametry zestawiała w tabeli 3 i również pozostawiła bez omówienia. Jednym z niewielu komentarzy znalezionych w tekście rozprawy jest ten dotyczący wartości *RSD* potwierdzających powtarzalność sygnałów i odtwarzalność powierzchni elektrod.

Kolejna część opisu badań własnych dotyczy interferencji i sposobów ich minimalizacji. Odnoszą się one do jonów metali towarzyszących analitom oraz substancji powierzchniowo czynnych. Z wyjątkiem Cd(II) i Pb(II), których sygnały interferują z pochodzącymi od Tl(I), na próżno szukać tu jonów, których wpływ sprawdzano w przypadku pozostałych analitów. Doktorantka ograniczyła się jedynie do stwierdzenia, że nie mają one negatywnego wpływu na ich sygnały. Wpływ środków powierzchniowo czynnych został potraktowany jeszcze bardziej skrótowo i ograniczył się do przedstawienia wyników w postaci tabeli 6. Dane te powinny być skomentowane zważywszy na fakt, że w zależności od ich rodzaju oraz rodzaju jonu oznaczanego, Doktorantka obserwowała wzrost sygnału dla analitu, obniżenie lub całkowity jego zanik. Czytający jest informowany jedynie o sposobie eliminowania tego wpływu i otrzymuje kolejną tabelę 7 dotyczącą zoptymalizowanych warunków ograniczania wpływu tych substancji.

Rozdział dotyczący badań własnych kończy opis zastosowania opracowanych procedur w certyfikowanych materiałach odniesienia, a w przypadku jonów Cd(II), Pb(II) i U(VI) również w próbkach wód naturalnych. Nasuwa się pytanie, dlaczego nie oznaczano jonów Tl(I) i Mo(VI) w wodach naturalnych. Również i w tym przypadku Doktorantka ograniczyła się do tabel z zestawieniem uzyskanych wyników.

Rozprawę kończy krótkie podsumowanie. Rozpoczyna się ono od zbyt daleko idącego moim zdaniem uogólnienia dotyczącego zastosowania mediatora podczas osadzania błonek bizmutu lub ołowiu do analizy śladowej jonów Cd(II) i Pb(II), Tl(I), U(VI) i Mo(VI) skoro był on użyty jedynie w przypadku analizy dwóch pierwszych jonów. W dalszej części autorka rozprawy stwierdziła, że opracowane procedury charakteryzują się jednymi z najniższych lub najniższymi granicami wykrywalności spośród dostępnych danych literaturowych, w których zastosowano elektrody sitodrukowane, a proces modyfikacji powierzchni elektrod pracujących jest prosty i szybki. Elektrody takie, zdaniem Doktorantki, mogą mieć zastosowanie w mobilnych urządzeniach analitycznych, a wyniki badań pozwoliły na poszerzenie wiedzy dotyczącej przygotowania, charakterystyki i zastosowania modyfikowanych błonek metalu elektrod sitodrukowanych.

Manuskrypt rozprawy zawiera ponadto wykaz literatury cytowanej zawierający 66 pozycji, prawidłowo dobranych pod względem tematycznym, streszczenie w języku polskimi i angielskim oraz omówienie innych osiągnięć naukowych Doktorantki. W przedostatniej części, nazwanej aneksem, znalazły się oryginalne teksty publikacji będących przedmiotem rozprawy doktorskiej, co było ułatwieniem dla recenzenta i pozwoliło właściwie ocenić Jej dorobek naukowy. Rozprawę kończą oświadczenia autorów o ich udziale procentowym w powstanie prac.

W mojej ocenie struktura pracy, podział treści są poprawne, logiczne i nie budzą zastrzeżeń, a sformułowane cele naukowe zostały osiągnięte. Opracowane procedury mogą mieć praktyczne zastosowanie do oznaczania jonów będących obiektami badań w wodach naturalnych na śladowym poziomie stężeń.

Obowiązkiem recenzenta jest zwrócić uwagę na najistotniejsze niedociągnięcia dostrzeżone podczas lektury pracy. Na najważniejsze z nich oczekuję odpowiedzi podczas publicznej obrony rozprawy doktorskiej.

- W tekście rozprawy brakuje wyjaśnienia przyczyn, dla których stosowano różne rodzaje błonki modyfikującej elektrody pracujące w zależności od rodzaju jonu oznaczanego. Czy Doktorantka próbowała zastosować np. błonkę bizmutu podczas oznaczania U(VI) i Mo(VI)? Wyjaśnienia wymaga również zastosowanie Zn(II) jako mediatora jedynie podczas oznaczania Cd(II) i Pb(II). Dlaczego nie zastosowano go w przypadku jonów Tl(I), oznaczanych również na elektrodzie modyfikowanej błonką bizmutu?
- Doktorantka powinna uzasadnić wybór techniki rejestracji sygnału analitycznego dla badanych jonów. Dlaczego w przypadku oznaczania jonów Cd(II) i Pb(II) w mieszaninie oraz Tl(I) stosowano technikę fali prostokątnej (SWV), a dla pozostałych jonów – impulsową różnicową (DPV)? Rodzaj techniki pomiarowej powinien być podany w opisie rysunków 2, 3 i 5. Zaskakująca jest również ogromna różnica w wartości amplitud stosowanych w technice DPV podczas oznaczania U(VI) i Mo(VI) (odpowiednio 150 i 25 mV). Wątpliwości budzi szczególnie amplituda o wartości 150 mV.
- W rozprawie brakuje informacji na temat rodzaju elektrody odniesienia względem której mierzono potencjał elektrody pracującej. Powinna ona pojawiać się w opisach osi potencjałów na rysunkach 2, 4 i 5 oraz w danych prezentowanych w tabelach 2 i 3.
- W opisie parametrów analitycznych opracowanych procedur Doktorantka nie podała sposobu wyznaczania granic wykrywalności i oznaczalności. Niezrozumiałe jest podawanie różnej liczby cyfr znaczących dla tych parametrów w danych prezentowanych w tabeli 1. Z niewiadomych dla mnie przyczyn niektóre z nich są podawane w inny sposób w tabeli 4 (chodzi o te same dane).
- W danych zamieszczonych w tabeli 7 brakuje informacji na temat objętości próbki, do której dodawano żywicę usuwającą surfaktanty. Zastanawiający jest również brak konieczności stosowania tej substancji w przypadku oznaczania Cd(II) i Pb(II) skoro z danych zamieszczonych w tabeli 6 wynika, że surfaktanty obniżają pochodzące od nich sygnały.
- Z analizy przebiegu krzywych zamieszczonych na rysunkach 2 i 3 i 5 wynika obecność bardzo dużych prądów szczątkowych w porównaniu do wielkości sygnału analitycznego. Czy miały one wpływ na wyniki analiz?
- Zauważyłem błąd w opisie osi prądowej na rys. 4C. Nie do końca właściwe jest również dopasowanie liniowe zależności $I_p = f(v^{1/2})$. Zgodnie z teorią, w miarę wzrostu szybkości skanowania wzrasta stopień nieodwracalności procesu elektrodowego, czego wyrazem jest odchylenie od przebiegu prostoliniowego omawianej zależności. Potwierdza to również analiza przebiegu krzywych prezentowanych na rys. 4 A i B. Wyciągnięcie wniosku na temat wzrostu szybkości przeniesienia elektronu po modyfikacji elektrody pracującej błonką ołowiu na podstawie danych prezentowanych na rys. 4 jest praktycznie niemożliwe bez dodatkowych danych, które można znaleźć w tekście publikacji, a których Doktorantka nie uwzględniła w rozprawie.

- Niezrozumiałe jest dla mnie przedstawianie stężeń w tabeli 8 w trzech różnych jednostkach ($\mu\text{g L}^{-1}$, nmol L^{-1} i $\mu\text{mol L}^{-1}$). Jest to tym bardziej dziwne, że w tabeli 9 Doktorantka przedstawia wyniki analiz w ujednoliconej jednostce (nmol L^{-1}).
- Podpis pod rysunkiem 3 jest niekompletny i nieścisły.
- Błędnie ponumerowano rozdziały 6 i 7 rozprawy (noszą numery 4 i 5). Brak jest informacji w spisie treści na temat istnienia oświadczeń współautorów publikacji.

Pomimo wymienionych niedociągnięć zauważonych podczas analizy tekstu rozprawy doktorskiej, wysoko oceniam pracę Pani mgr Katarzyny Jędruchniewicz. Swoją ocenę opieram przede wszystkim na ilości i jakości dorobku naukowego. Wnosi on istotny wkład do rozwoju zminiaturyzowanych czujników elektrochemicznych, które mogą znaleźć zastosowanie w konstrukcji mobilnych urządzeń analitycznych pozwalających na oznaczanie jonów metali na śladowych poziomach stężeń.

Podsumowanie

Stwierdzam, że przedstawiona mi do oceny praca doktorska Pani mgr Katarzyny Jędruchniewicz spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim określone w ustawie z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. Nr 65, poz. 595 z późniejszymi zmianami). Stanowi ona oryginalne rozwiązanie problemów analitycznych, potwierdza ogólną wiedzę teoretyczną kandydatki i umiejętności prowadzenia pracy naukowej. W związku z tym zwracam się do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie z wnioskiem o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie Pani mgr Katarzyny Jędruchniewicz do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Biorąc pod uwagę znaczny dorobek naukowy Doktorantki, na który składają się cztery spójne tematycznie publikacje z bazy JCR, zawierające istotne elementy nowości naukowej i aspekty praktycznego zastosowania wyników, wnioskuję o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pani mgr Katarzyny Jędruchniewicz stosowną nagrodą.

Sławomir Michalkiewicz

