

Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki**KIEROWNIK KATEDRY CHEMII ANALITYCZNEJ****Prof. dr hab. inż. Bogusław Baś**

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Katarzyny Jędruchniewicz pt.
„Nowe zastosowania elektrod sitodrukowanych w analizie śladowej jonów
metali w próbkach wód”**

Recenzowana praca doktorska została wykonana w Zakładzie Chemii Analitycznej i Analizy Instrumentalnej Wydziału Chemii UMCS w Lublinie, pod kierunkiem dr hab. Katarzyny Tyszczyk-Rotko, prof. nadzw. UMCS. Zespół, w którym realizowała badania naukowe to uznana i dobrze rozpoznawalna grupa wybitnych badaczy zajmująca się między innymi budową czujników i ich aplikacją w elektroanalizie chemicznej. Praca mgr Katarzyny Jędruchniewicz dobrze wpisuje się w ten nurt badawczy i dotyczy udanych prób modyfikacji węglowych elektrod sitodrukowanych i ich aplikacji w analizie śladowej jonów kadmu(II), ołowiu(II), molibdenu(VI), talu(I) i uranu(VI) w wodach środowiskowych. Odpowiednio wysoką czułość, korzystny stosunek sygnału do szumu, i niski wpływ matrycy na rejestrowany sygnał analityczny Doktorantka osiągnęła stosując własne oryginalne procedury nanoszenia filmów bizmutu i ołowiu, bez- i w obecności mediatora (Zn). Praca ma charakter aplikacyjny, stąd proponowane procedury analityczne są rzetelnie udokumentowane i skomentowane. Uważam, że podjęta tematyka badawcza jest aktualna i w pełni uzasadniona.

Rozprawa doktorska mgr Katarzyny Jędruchniewicz została przedłożona jako jednotematyczny cykl czterech artykułów naukowych, opublikowanych w prestiżowych czasopismach z bazy *Journal Citation Reports* ($\Sigma IF = 15.256$), który poprzedza krótkie, bo jedynie 26-stronicowe wprowadzenie w problematykę doktoratu. Spis literatury obejmuje dobrze wytypowane pozycje, w tym artykuły naukowe, zarówno te o znaczeniu historycznym, jak i prace z ostatnich kilku lat. Z satysfakcją stwierdzam, że Doktorantka dokonała właściwego wyboru, a podjęta dyskusja potwierdza umiejętności krytycznej analizy ogólnie dostępnych informacji.

W dysertacji Doktorantka zamieściła przedruki artykułów, które są podstawą Jej rozprawy doktorskiej i ukazały się w następujących czasopismach: *Analytica Chimica Acta* (IF 5.256, 1 praca) *Journal of The Electrochemical Society* (IF 3.120, 2 prace) oraz *Journal of Electroanalytical Chemistry* (IF 3.218, 1 praca). Stwierdzam, że cykl ten jest zbiorem ściśle tematycznie powiązanych prac, co stanowi wymóg Ustawy, jest też przykładem logicznego, kompleksowo opracowanego i rzetelnie zrealizowanego projektu badawczego. Godna uwagi jest również bardzo długa lista pozostałych osiągnięć Doktorantki, w tym między innymi innych 6 opublikowanych artykułów ($\Sigma IF = 15.706$) oraz 21 rozdziałów w monografiach i recenzowanych materiałach pokonferencyjnych.

Wyjątkową aktywność naukową Doktorantki potwierdza liczba 72 posterów i 30 prezentacji (11 wyróżnionych) wygłoszonych na konferencjach i kierowanie dwoma zadaniami badawczymi. Działalność organizacyjna to przede wszystkim udział w pracach na rzecz Koła Naukowego „Alkahest”, Sekcji Studenckiej PTChem, ogólnopolskiego Turnieju „All-Chemicznego” oraz Wydziału Chemii UMCS. W uznaniu osiągnięć Doktorantka otrzymała dwa stypendia naukowe od JM Rektora UMCS i jedno od Prezydenta Miasta Lublin.

Artykuły stanowiące podstawę doktoratu mgr Katarzyny Jędruchniewicz są dwuautorskie, stąd do dysertacji dołączono oświadczenia o procentowym udziale wnoszonym przez współtwórców. Zgodnie z zaleceniami Centralnej Komisji ds. Stopni i Tytułów oświadczenia te jednoznacznie określają wkład Doktorantki i Jej Promotorki w powstanie publikacji. Na ich podstawie stwierdzam, że indywidualny wkład mgr Katarzyny Jędruchniewicz w doświadczalną część pracy, która stanowi istotę podjętych badań jest wiodący. W dwóch artykułach Doktorantka jest pierwszym autorem, w pozostałych była zaangażowana na każdym z etapów ich powstawania począwszy od koncepcji badań, przez wykonanie pomiarów, interpretację wyników i przygotowanie manuskryptów.

Doceniam zwięzłe i rzeczowe sformułowanie celu i zakresu prowadzonych badań, wyrażone formułą *„opracowanie woltamperometrycznych procedur oznaczania wybranych jonów metali w próbkach wód naturalnych z wykorzystaniem elektrod sitodrukowanych, które mogą być stosowane w analizatorach przenośnych.”* Nie mniej uważam, iż stwierdzenie *„które mogą być stosowane w analizatorach przenośnych”* jest nieuzasadnione, gdyż Doktorantka nie podjęła w tym kierunku żadnych działań. Z kolei w kontekście obiektywnej oceny osiągnięć Doktorantki na tle innych badaczy, za trafny uważam tabelaryczny sposób zestawienia parametrów analitycznych wielu różnych procedur oznaczania ww. metali za pomocą elektrod sitodrukowanych.

Reasumując, bardzo przychylnie odnoszę się do przedłożonej rozprawy. Materiał przedstawiony w części wprowadzającej dowodzi spełnienia wymagań Ustawy w zakresie rozeznania literatury i opanowania odpowiedniego zakresu wiedzy, i dobrze uzasadnia celowość podjętych badań z tej tematyki. Tym samym mgr Katarzyna Jędruchniewicz dowiodła, że osiągnęła odpowiedni poziom wiedzy w reprezentowanej dyscyplinie nauki.

Znaczenie podjętej tematyki

W licznych doniesieniach literaturowych można odnaleźć wiele spektroskopowych i elektroanalitycznych metod oznaczania jonów Cd(II), Pb(II), Mo(VI), Tl(I) i U(VI) diametralnie różnych pod względem stosowanej aparatury, ponoszonych kosztów analizy i jakości uzyskiwanych wyników. W ich grupie, ze względu na wyjątkowo wysoką czułość, selektywność i dokładność pomiaru na szczególną uwagę zasługuje woltamperometria strippingowa (SV). Woltamperometria wymaga jednak użycia elektrody roboczej o „doskonale” powtarzalnej i odtwarzalnej powierzchni. W moim odczuciu, warunek ten spełniają jedynie cyklicznie odnawialne kroplowe (HMDE) i cienkowarstwowe elektrody rtęciowe (MFE). W tym kontekście, badania Pani mgr Katarzyny Jędruchniewicz prowadzone z wykorzystaniem sitodrukowanych elektrod węglowych (SPCE) modyfikowanych cienkim filmem bizmutu (BiF/SPCE) lub ołowiu (Pb/SPCE) należy uznać za nowatorskie i dobrze wpisane w aktualny kierunek rozwoju współczesnej elektroanalizy chemicznej i strategii monitorowania środowiska.

Osiągnięcia pracy

Podsumowując osiągnięcia naukowe Doktorantki należy zauważyć, że celem recenzji tak przedłożonej rozprawy doktorskiej nie jest ocena Jej dorobku, który odzwierciedla liczba opublikowanych prac i wystąpień na konferencjach, ale ocena osiągnięcia naukowego, które w tym przypadku jest rezultatem konsekwentnej realizacji konkretnych pomysłów. Dlatego skrupulatnie prześledziłem wszystkie etapy badań, poddałem analizie uzyskane wyniki i skonfrontowałem stawiane wnioski z moją wiedzą. Szczególnie wnikliwie oceniłem te artykuły, w których nazwisko Doktorantki jest wymieniane na pierwszym miejscu.

Do najważniejszych osiągnięć mgr Katarzyny Jędruchniewicz, które stanowią elementy nowości naukowej zaliczam:

- 1) Opracowanie oryginalnych metod modyfikacji *in-situ* węglowych elektrod sitodrukowanych (SPCE) poprzez elektrolityczne osadzanie filmu bizmutu (BiF) i ołowiu (PbF).
- 2) Sfunkcjonalizowanie filmu ołowiu (PbF) za pośrednictwem jonów cynku(II).
- 3) Dokonanie dogłębnej charakterystyki struktury i elektrochemicznych właściwości elektrod.
- 4) Opracowanie oryginalnych procedur oznaczania śladów Mo(VI), Tl(I), U(VI) i jednoczesnego oznaczania Cd(II) i Pb(II) w wodach środowiskowych za pomocą BiF/SPCE i PbF/SPCE.
- 5) Zastosowanie żywic polimerowych typu Amberlite XAD-7 i XAD-16 do efektywnego usuwania naturalnych substancji organicznych (NOM) z analizowanych próbek wód.

Ocena końcowa

Praca doktorska Pani mgr Katarzyny Jędruchniewicz wnosi istotny wkład do dziedziny preparatyki i przygotowania próbek oraz elektroanalizy śladowej jonów metali. Ma szereg walorów poznawczych, związanych z projektowaniem i wytwarzaniem nowych czujników w oparciu o komercyjnie dostępne węglowe elektrody sitodrukowane (SPCE) modyfikowane filmem bizmutu (BiF) lub ołowiu (PbF), bez- lub z udziałem mediatora (Zn). Aspekt praktyczny pracy to aplikacja opracowanych elektrod i procedur do oznaczania śladów Cd(II), Pb(II), Mo(VI), Tl(I) i U(VI) w wodach środowiskowych.

Analizując rezultaty badań Doktorantki, należy zwrócić uwagę na bardzo duży wkład pracy własnej w przygotowanie elektrod, ich charakterystykę, i co równie istotne, właściwy wybór metod badawczych. W mojej opinii każdą próbę, która prowadzi do udoskonalenia lub choćby tylko poprawy niektórych parametrów metrologicznych lub użytkowych czujników stosowanych w woltamperometrii należy uznać za ważny przyczynek do rozwoju elektroanalizy chemicznej.

Rozprawa Pani mgr Katarzyny Jędruchniewicz jest napisana starannie, w miarę poprawnym językiem, bez rażących błędów i zwrotów żargonowych. Pewien niedosyt budzi jednak jej wyjątkowa zwięzłość. Krótkiego skomentowania wymagały choćby uzyskane wyniki kalibracji prezentowane w poszczególnych tabelach.

Reasumując, mgr Katarzyna Jędruchniewicz jest współautorem 10 artykułów z tzw. *Listy filadelfijskiej*. Sumaryczny IF wszystkich prac to 30.962, łączna liczba punktów MNiSW to 314. Prace te do dnia 08.08.2019 były cytowane 14 razy wg bazy WoS i 20 razy wg bazy Scopus. Jest także współautorem 21 rozdziałów w monografiach i recenzowanych materiałach pokonferencyjnych.

Wygłosiła 3 wykłady, 23 komunikaty i prezentowała 59 posterów na konferencjach krajowych oraz 4 komunikaty i 13 posterów na konferencjach międzynarodowych, co świadczy o wyjątkowej i pożądanej obecnie umiejętności prezentowania swoich wyników badań.

Uwagi i komentarze do pracy

Recenzowanie pracy doktorskiej opartej na cyklu jednotematycznych publikacji to wyjątkowo komfortowa sytuacja dla recenzenta, gdyż prezentowane wyniki, ich interpretacja, dyskusja i stawiane wnioski były już przedmiotem wnikliwej oceny innych, kompetentnych osób i środowiska naukowego. Nie mniej z obowiązku recenzenta proponuje kilka punktów do dyskusji:

- 1) Rozdział pierwszy dysertacji pt. „*Aktualny stan wiedzy*” to zebrane w Tabeli 1 podstawowe parametry analityczne wybranych woltamperometrycznych metod oznaczania jonów Cd(II), Pb(II), Mo(VI), Tl(I) i U(VI) na zmodyfikowanych elektrodach sitodrukowanych, których niestety nie zwięźcza żaden konstruktywny wniosek.
- 2) W rozdziale pierwszym należało zamieścić przynajmniej krótki opis woltamperometrii jako instrumentalnej metody analizy chemicznej, z przywołaniem jej zalet i ograniczeń, gdyż w mojej opinii osiągnięte rezultaty przemawiają jedynie do wąskiego grona elektroanalitików dobrze obznajomionych z tą metodą badawczą.
- 3) Często stosowane pojęcie „*zespólony układ pomiarowy*” powinno być zastąpione zwrotem „*zespólony czujnik pomiarowy*” gdyż „*układ*” to nie to samo co „*czujnik*”.
- 4) Równie niefortunna, a często przytaczana jest informacja „*odtworzalnie osadzany mediator w etapie osadzania bizmutu*” przecież filmy BiF i PbF też są osadzane w sposób odtwarzalny.
- 5) Rozdział drugi dysertacji pt. „*Badania własne*”. Punkt 2.1, nie zgadzam się z tak jednoznaczną opinią doktorantki jakoby „*praca z PbF jest bezpieczniejsza w porównaniu do elektrod rtęciowych ze względu na zdecydowanie mniejszą lotność związków ołowiu*”, a co roztworami i ściekami generowanymi w dużych ilościach, ze względu na *in situ* osadzane filmy PbF?
- 6) W dysertacji, jak również w opublikowanych pracach Doktorantka nie wskazuje kierunku polaryzacji elektrody roboczej, stąd nie jest oczywiste czy prezentowane na rysunkach woltamogramy dotyczą procesów utleniania czy redukcji depolaryzatorów. Jest to tym bardziej uciążliwe, że Doktorantka zwykła się posługiwać wartościami bezwzględными lub pomija znak jednostki prądu/prądu piku, co niestety utrudnia dogłębną interpretację wyników.
- 7) Przedstawiony na Rys. 2 (str. 16) woltamogram (krzywa „b”), zarejestrowany dla stężenia $5 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Mo(VI) ma tak dalece niekorzystny stosunek *S/N*, że cytowane w Tab. 1 wartości granicy wykrywalności i oznaczalności wydają się być nieosiągalne. Podobne wrażenie odnoszę analizując woltamogramy zestawione na Rys. 3 (str. 17).
- 8) Woltamogramy i zależności funkcyjne prezentowane na Rys. 4 (str. 19) w żadnym stopniu nie przekonują mnie, jakoby modyfikacja elektrody SPCE filmem PbF przyczyniła się do poprawy jej metrologicznych parametrów. Prądy pików anodowych i katodowych są identyczne (Rys. 4A i 4B), podobnie jak ich potencjały (Rys. 4D).
- 9) Doktorantka skrupulatnie optymalizuje parametry instrumentalne rejestracji woltamogramów, ale w przypadku techniki impulsowej woltamperometrii różnicowej (DP) nie podaje wartości

schodka potencjału i czasu impulsu, co w praktyce wyklucza wiarygodną ocenę uzyskanych wyników. Na przykład, pik $U(VI)$ formuje się w zakresie potencjałów -1.0 do -1.4 V, jeżeli przyjąć za Doktorantką, że szybkość skanowania $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, to czas skanowania wyniesie 4 s, stąd dla bardzo niekorzystnej dla techniki DP amplitudy impulsu $dE = 150 \text{ mV}$, dominującą składową rejestrowanego prądu będzie zupełnie nieodtworzalna składowa pojemnościowa. Z ilu punktów pomiarowych, wyświetlanych na ekranie, będzie się składał w tym przypadku woltamogram DP? Podobnie dla techniki SWASV, i oznaczania $Pb(II)$ i $Cd(II)$, jeżeli przeliczyć parametry fali prostokątnej napięcia polaryzującego elektrodę roboczą otrzyma się 80 punktów pomiarowych, z których tworzony jest obraz woltamogramu. Taki woltamogram nie może być powtarzalny ani odtwarzalny, a prąd szczątkowy elektrody roboczej będzie silnie fluktuował przy najmniejszej zmianie składu badanego roztworu. W *Publikacji 2* optymalizowano szybkość skanowania nawet do $500 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, stąd czas pomiar byłby krótszy niż 1 sekunda.

- 10) Wyniki badań przedstawione na *Rys. 4C* i *4D* (str. 25) można było pominąć, gdyż pik $Pb(II)$ formuje się w zakresie potencjałów -0.35 do -0.60 V, natomiast woltamogramy $Tl(I)$ były rejestrowane w zakresie potencjałów -0.60 do -1.10 V.
- 11) W *Publikacji 2* dla czasu zateżenia $t_{acc} = 60$ s osiągnięto czułość ok. $0.06 \mu\text{A}\cdot\text{L}\cdot\text{nmol}^{-1}$, natomiast dla $t_{acc} = 300$ s czułość ok. $18.7 \mu\text{A}\cdot\text{L}\cdot\text{nmol}^{-1}$ jak można wytłumaczyć ponad 300-krotny wzrost czułości oznaczenia $Tl(I)$ przy jedynie 5-krotnym wydłużeniu czasu zateżenia.
- 12) Wnioski co do konieczności usuwania interferentów organicznych jedynie w przypadku oznaczania $Mo(VI)$, $Tl(I)$ i $U(VI)$ są raczej pochopne, zdecydowanie większy wpływ substancji powierzchniowo aktywnych, szczególnie Tritonu X-100, zaobserwowano dla $Cd(II)$ i $Pb(II)$ niż dla $Mo(VI)$ i $Tl(I)$. Nasuwa się pytanie jak w przypadku oznaczania $U(VI)$ wyjaśnić, że 0.5 ppm CTAB tłumi jego sygnał całkowicie, a 0.5 ppm SDS tylko o ok. 20% natomiast przy ich usuwaniu za pomocą żywicy Amberlite XAD-16 oszacowane dopuszczalne stężenie surfaktanta w badanej próbce wody to 20 ppm dla CTAB i 3 ppm dla SDS.
- 13) Na etapie oznaczania $Tl(I)$ (*Tab. 7*) 0.5 g żywicy XAD-7 zostało dodane wprost do naczynka woltamperometrycznego z elektrolitem i próbką, w przypadku oznaczania $U(VI)$ 0.5 g żywicy XAD-16 zostało dodane do osobnego naczynka tylko z próbką, podobnie postąpiono na etapie oznaczenia $Mo(VI)$, ale w tym przypadku dodano jedynie 0.025 g żywicy. Zastanawiające jest jakie w takim razie były proporcje objętościowo (*próbka*) - masowe (*żywica*).
- 14) W żadnym punkcie pracy nie zostało wyjaśnione w jaki sposób dokonano korekty linii bazowej (tła) w przypadku interpretacji woltamogramów DP np. z *Rys. 4* lub *Rys. 5* (*Publikacja 3*).
- 15) We wstępie, a także w przedłożonych publikacjach daje się zauważyć wątpliwe szacowanie niepewności wyniku, tym samym wyniki podawane są z wątpliwą liczbą cyfr znaczących.
- 16) Mimo zapewne skrupulatnie przeprowadzonej korekty tekstu, odnajduję kilka niezręczności i pomyłek (np. „*tusz może być dowolnie modyfikowany*”; „*Kompozycja tuszu wpływa na przewodność czy rezystancję otrzymanego materiału.*”, których nie zwykłem przytaczać, ale przekazuje je Autorce celem przemyślenia i wykorzystania w przyszłości.

W odniesieniu do meritum pracy, wskazane powyżej drobne niedociągnięcia nie umniejszają jej wartości naukowej i merytorycznej, i nie wpływają na moją pozytywną wysoką ocenę recenzowanej dysertacji doktorskiej.

Wniosek końcowy

W mojej ocenie rozprawa stanowi oryginalne rozwiązanie kilku bardzo istotnych problemów naukowych, potwierdza ogólną wiedzę teoretyczną Kandydatki w dyscyplinie, a także umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Drobne błędy, które wymieniłem w niniejszej recenzji nie wpływają na wysoką ocenę merytoryczną przeprowadzonych badań. Dlatego z pełnym przekonaniem stwierdzam, że rozprawa Pani mgr Katarzyny Jędruchniewicz pt. *„Nowe zastosowania elektrod sitodrukowanych w analizie śladowej jonów metali w próbkach wód”* **spełnia wymagania odpowiednich przepisów prawnych i zwyczajowych stawianych pracom doktorskim i wnioskuję do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie o dopuszczenie mgr Katarzyny Jędruchniewicz do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

Kraków, 08.08.2019r.

