



Warszawa, 28/02/2023

RECENZJA

rozprawy doktorskiej pani mgr Karoliny Pietrzak

pt.: „Nowe materiały funkcjonalne w konstrukcji elektrod jonoselektywnych ze stałym

kontaktem czułych na wybrane jony nieorganiczne”,

wykonanej pod kierunkiem Pani Dr hab. Cecylii Wardak, prof. UMCS

z Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie

W związku z rozwojem cywilizacyjnym rosną potrzeby nauk o środowisku do określania ilości bądź potwierdzania obecności w materiale badanym coraz większej liczby analitów i bioanalitów. Czujniki chemiczne jako narzędzia instrumentalnej analizy chemicznej wykazują w tym kontekście wiele zalet, takich jak szybkość analizy, niski koszt, oraz brak potrzeby wstępnego przygotowania próbki. Wiele czujników od lat rutynowo stosowanych w laboratoriach kontroli jakości w przemyśle, w laboratoriach kontroli środowiskowej, w przemyśle motoryzacyjnym, chemicznym, spożywczym, w laboratoriach diagnostyki medycznej, czy nawet w domach (czujniki CO, biosensory glukozy do samokontroli pacjentów chorujących na cukrzycę, alkometry) potwierdza użyteczność tego typu urządzeń. Wśród czujników chemicznych bardzo ważną rolę odgrywają czujniki o przetworniku elektrochemicznym. Wciąż poszukiwane są nowe strategie konstrukcyjne pozwalające na polepszenia ich parametrów pracy oraz parametrów użytkowych. Dynamicznie rozwijająca się tematyka „wearable sensors” stawia wiele wyzwań związanych z projektowaniem czujników o dużej powtarzalności i stabilności odpowiedzi, niewrażliwych na czynniki zakłócające sygnał, i o odpowiednio długim czasie życia. W tym kontekście podjęta w recenzowanym doktoracie tematyka doskonale wpisuje się w nowoczesne trendy opracowywania nowych, łatwych do

miniaturyzacji, wykazujących polepszone parametry pracy czujników chemicznych do oznaczania jonów o największym znaczeniu w analityce środowiskowej i klinicznej. W pracach badawczych wchodzących w skład jednotematycznego cyklu, przedstawiono także wykorzystanie nowych osiągnięć inżynierii materiałowej – różnorodnych nanomateriałów (nanowłókna, nanocząstki, nanokompozyty), co także świadczy o aktualności tych badań. Tak więc podjęcie przez Doktorantkę tematyki opracowania elektrod jonoselektywnych ze stałym kontaktem z zastosowaniem nowych materiałów funkcjonalnych należy z wymienionych powyżej powodów uznać za w pełni uzasadnione.

Omówienie rozprawy doktorskiej

Przedstawiona przez Panią mgr Karolinę Pietrzak rozprawa doktorska wykonana pod opieką naukową Pani Dr hab. Cecylii Wardak, prof. UMCS obejmuje cykl 10 publikacji oraz komentarz odautorski wraz z załączonymi oświadczeniami współautorów o ich wkładzie pracy w poszczególne publikacje. Na cykl 10 publikacji składa się 7 artykułów z Listy JCR oraz 3 rozdziały monograficzne w publikacjach pokonferencyjnych.

Wszystkie publikacje znajdujące się w cyklu dotyczą tematyki wykorzystania nowych materiałów w konstrukcji elektrod jonoselektywnych ze stałym kontaktem przeznaczonych do oznaczania anionów (NO_3^- , Cl^-) lub kationów (K^+ , Cu^{2+} i UO_2^{2+}). Otrzymano i zbadano szereg materiałów pełniących funkcję stałego kontaktu:

- nanowłókna takie jak PANINFs-Cl i PANINFs- NO_3 ;
- nanocząstki takie jak ZnONPs, CuONPs, Fe_2O_3 NP, AgNPs;
- nanokompozyty takie jak MWCNTs:THTDPCI, PANINFs-Cl:MWCNTs, MWCNTs:BMImPF₆;
- ciecz jonową OMImCl.

Otrzymano także nowe substancje aktywne:

- kompleks kobaltu(II) z fenantroliną;
- związki z grupy zasad Schiffa oraz ich kompleksy z jonami miedzi(II).

umożliwiający rozpoznawanie odpowiednich jonów za pomocą przygotowanych z ich udziałem membran jonoselektywnych.

Cykl 10 publikacji jest spójny, powiązany logicznie, oraz w całości opublikowany. Aż 7 publikacji zostało opublikowanych w czasopiśmie z listy ISI, co oznacza, że musiały one

spełnić wysokie wymagania stawiane przez zespoły edytorskie renomowanych czasopism o zasięgu międzynarodowym, takich jak *Sensors and Actuators B* (IF=9,2), *Talanta* (IF=6,6) czy *Electroanalysis* (IF=3,2). Są to czasopisma szeroko znane w środowisku chemików analityków oraz bardzo cenione wśród osób o zainteresowaniach naukowych związanych z tematyką czujników chemicznych.

Chciałabym mocno podkreślić fakt, że w zdecydowanej większości publikacji (9 na 10 w cyklu) Doktorantka jest autorem pierwszym bądź ostatnim, co dokumentuje Jej wysoki wkład w pozyskanie danych eksperymentalnych opisanych w tych artykułach oraz wysoki udział w przygotowaniu oraz redagowaniu ich tekstów pod kątem merytorycznym.

Kolejnym faktem zasługującym na bardzo mocne podkreślenie jest wielkość sumarycznego współczynnika oddziaływania „impact factor” publikacji wchodzących w skład cyklu – jest on bardzo wysoki i wynosi 33,9. Daje to też wysoki średni współczynnik oddziaływania (4,8), co świadczy o wysokiej randze prezentowanych badań. O dobrym odbiorze przez środowisko naukowe świadczy z kolei liczba cytowań, czyli liczba publikacji, w których odnoszono się do wyników opublikowanych w cyklu prac będących przedmiotem rozprawy doktorskiej. Jest to aktualnie (stan na 26/02/2023) 48 cytowań niezależnych, co jest bardzo dobrym wynikiem zważywszy na fakt, że publikacje zostały opublikowane w ciągu ostatnich 3-4 lat. Cytowania te przełożyły się na wysoki na tym etapie rozwoju naukowego indeks Hirscha, obecnie równy 4.

Bardzo ważnym w mojej ocenie osiągnięciem Doktorantki jest także dostrzeżenie, zwrócenie uwagi oraz zacytowanie Jej artykułu pt. *Solid Contact Nitrate Ion-selective Electrode Based on Cobalt(II) Complex with 4,7-Diphenyl-1,10-phenanthroline*, opublikowanego w 2020 r. w *Electroanalysis* (32, 2020, 724-731), przez Profesorów Erica Bekker’a oraz Philippe Bühlmann’a - światowej sławy specjalistów zajmujących się opracowywaniem elektrod jonoselektywnych, w ich pracach przeglądowych poświęconych tym urządzeniom analitycznym, opublikowanych w najlepszych czasopismach analitycznych – *Trends in Analytical Chemistry* oraz *Analytical Chemistry* (w wydaniu specjalnym poświęconym fundamentalnym pracom przeglądowym z zakresu chemii analitycznej):

- C. R. Rousseau, P. Bühlmann, *Calibration-free potentiometric sensing with solid-contact ion-selective electrodes*, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 140 (2021) 116277;

- E. Zdrachek, E. Bakker, *Potentiometric Sensing, Anal. Chem.*, 93 (2021) 72–102.

Pani mgr Karolina Pietrzak jest ponadto współautorem kolejnych 3 artykułów z listy JCR, dzięki czemu łączny IF Jej publikacji zgodny z rokiem opublikowania wynosi 44,7 i jest bardzo wysoki jak na ten etap kariery naukowej. Jest także współautorką 19 rozdziałów monograficznych /materiałów pokonferencyjnych. Aktywnie występowała na konferencjach międzynarodowych i krajowych, wygłaszając 14 komunikatów ustnych oraz prezentując 40 posterów. Zważywszy zwłaszcza na fakt ograniczeń pandemicznych przypadających na lata 2020-2022, osiągnięcia te są imponujące i są kolejnym dowodem na wysoką aktywność naukową Doktorantki.

Materiały wchodzące w skład rozprawy doktorskiej zawierają komentarz Autorki dotyczący artykułów cyklu publikacyjnego. Przedstawia on w systematyczny, uporządkowany i logiczny sposób wszystkie zagadnienia związane z tematyką doktoratu, mianowicie podstawy pomiarów potencjometrycznych wraz z historią i rozwojem elektrod jonoselektywnych, szczegółowe omówienie różnych konstrukcji elektrod jonoselektywnych z uwzględnieniem składników membran oraz materiałów stosowanych jako stały kontakt, metody badawcze stosowane w pracy oraz sposoby wyznaczania parametrów pracy badanych czujników. W części literaturowej omówione zostały także materiały umożliwiające utworzenie stałego kontaktu: polimery przewodzące, nanomateriały węglowe, nanocząstki metali i niemetali, nanokompozyty.

Część eksperymentalna zawiera szczegółowo opisany cel i zakres badań oraz dyskusję wyników, dzieląc opisywany materiał w zależności od rodzaju jonu, na które czułe są opracowane przez Doktorantkę czujniki. Część tę kończy podsumowanie i wnioski oraz zawierająca 220 odnośników bibliografia. Integralną częścią rozprawy są prace wchodzące w skład jednotematycznego cyklu publikacji z dołączonym kompletem oświadczeń współautorów prac świadczących o ich udziale w przygotowaniu tych artykułów. Rozprawę kończy część omawiająca całkowity dorobek naukowy pani mgr Karoliny Pietrzak.

Cały komentarz Autorki opisujący cykl prac napisany jest bardzo klarownie i starannie; Autorka bardzo dobrze wprowadza czytelnika w omawiane zagadnienia, co potwierdza Jej bardzo dobrą znajomość przedstawianej tematyki. Świetnym podsumowaniem wyników są przejrzyste tabele obejmujące zestawienie parametrów analitycznych opracowanych elektrod

jonoselektywnych, elektrod opisanych w literaturze, oraz elektrod dostępnych komercyjnie (Tabele 2-6), które szybko, jednoznacznie, czytelnie, pokazują zarówno zalety proponowanych rozwiązań, jak i aktualny stan wiedzy dotyczący ISE czułych na aniony NO_3^- , Cl^- oraz kationy K^+ , Cu^{2+} i UO_2^{2+} .

Ocena merytoryczna i użytkowa rozprawy doktorskiej

Celem badań przedstawionych w recenzowanej rozprawie doktorskiej było opracowanie nowych elektrod jonoselektywnych ze stałym kontaktem o dobrych parametrach analitycznych czułych na wybrane jony (NO_3^- , Cl^- , K^+ , Cu^{2+} i UO_2^{2+}), stosując nowe materiały funkcjonalne. Cel ten został osiągnięty, czego dowodem jest szereg zaproponowanych rozwiązań konstrukcyjnych elektrod jonoselektywnych zapewniających ulepszone parametry pracy w stosunku do elektrod o klasycznej architekturze prezentowanych w dostępnej literaturze naukowej.

Dla osiągnięcia tego celu stosowano szereg technik pomiarowych i obrazowania, takich jak analiza termiczna, skaningowa mikroskopia elektronowa, elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna, potencjometria i chronopotencjometria. Wykonano szereg pomiarów potencjometrycznych w celu wyznaczenia parametrów pracy otrzymanych czujników, takich jak nachylenia krzywych kalibracyjnych, zakresy liniowej odpowiedzi, granice wykrywalności, stabilność, odwracalność i odtwarzalność potencjału elektrod, wrażliwość na zmiany pH. Wykonywano także szereg kolejnych testów: obecności warstwy wodnej tworzącej się między materiałem elektrody a membraną jonoselektywną, wrażliwości czujników na zmianę światła, obecności gazów w próbce czy też zmiany potencjału redox roztworu próbki. Wszystkie te badania przedstawiają wszechstronną i dogłębną charakterystykę metrologiczną otrzymywanych elektrod jonoselektywnych i są bardzo cenne dla kolejnych badań aplikacyjnych.

Jako osiągnięcia o charakterze nowatorskim i mającym znaczenie dla rozwoju tematyki elektrod ze stałym kontaktem należy uznać:

- zastosowanie jako jonoforu nowo zsyntezowanej substancji aktywnej - kompleksu kobaltu(II) z 4,7-difenylo-1,10-fenantroliną w membranach elektrod jonoselektywnych do oznaczania jonów azotanowych(V);

- zastosowanie jako jonoforu dwurdzeniowego kompleksu Cu(II) z N,N'-bis(5-bromo-2-hydroksy-3-metoksybenzylideno)-2-hydroksypropyleno-1,3-diaminą) w membranach elektrod jonoselektywnych do oznaczania jonów miedzi(II);
- zastosowanie nanokompozytu wielościennych nanorurek węglowych z cieczą jonową (MWCNTs:THTDPCI) do konstrukcji stałego kontaktu w konstrukcji elektrod jonoselektywnych do oznaczania jonów azotanowych(V);
- zastosowanie nanowłókien polianilinowych domieszkowanych jonami chlorkowymi i azotanowymi(V) (PANINFs-Cl i PANINFs-NO₃) do konstrukcji stałego kontaktu w konstrukcji elektrod jonoselektywnych do oznaczania jonów azotanowych(V);
- zastosowanie nanokompozytu nanowłókien polianilinowych domieszkowanych jonami chlorkowymi z wielościennymi nanorurkami węglowymi (PANINFs-Cl:MWCNTs) do konstrukcji stałego kontaktu w konstrukcji elektrod jonoselektywnych do oznaczania jonów chlorkowych;
- zastosowanie nanokompozytu nanorurek węglowych z cieczą jonową (MWCNTs:BMImPF₆) do konstrukcji stałego kontaktu w elektrodach jonoselektywnych do oznaczania jonów miedzi(II);
- zastosowanie nanocząstek metali (Ag) oraz tlenków metali (ZnO, CuO, Fe₂O₃) do konstrukcji stałego kontaktu elektrod jonoselektywnych do oznaczania jonów potasu;
- zastosowanie cieczy jonowej (chlorku 1-oktylo-3-metyloimidazolu) w obecności Cyanex-272 (kwas bis(2,4,4-trimetylopentylo)fosfoniowy) jako substancji aktywnej w konstrukcji elektrod jonoselektywnych do oznaczania jonów uranylowych.

Zaproponowane nowe materiały funkcjonalne efektywnie spełniały funkcję substancji aktywnych i stałego kontaktu elektrod poprawiając ich parametry analityczne, metrologiczne oraz elektryczne, takie jak stabilność i odwracalność, granica wykrywalności, selektywność, optymalny zakres pH, zakres liniowości krzywej kalibracyjnej, trwałość (czas życia) oraz odporność mechaniczna, niewrażliwość na powstawanie niepożądaną warstwy wodnej. Użyteczność opracowanych czujników została udowodniona dzięki ich wykorzystaniu do oznaczeń zawartości jonów azotanowych(V), chlorkowych, oraz miedzi(II) w próbkach wód różnego rodzaju (wodociągowa, mineralna, rzeczna, studzienna), w próbkach żywności (sałata masłowa, szpinak, rzodkiewka, ogórek, kapusta, pomidor), stosując badanie odzysku,

oznaczenie w certyfikowanym materiale odniesienia, lub zastosowanie metod porównawczych takich jak spektrofotometria UV-VIS czy miareczkowanie klasyczne metodą Mohra.

W każdej pracy mogą zdarzyć się drobne błędy, dlatego z recenzenckiego obowiązku wspomnę o użyciu sformułowania „transdukcja jon-elektron” (jest to skrót myślowy), „wymieniacze jonowe, których zadaniem jest przyciągnięcie jonów analitu do fazy membrany” (to nie jedyne zadanie wymieniaczy jonowych stosowanych w membranach jonoselektywnych), „chronopotencjogram reprezentujący elektrody azotanowe” (jest to skrót myślowy). Wszystkie wymienione powyżej drobne błędy są w mojej ocenie jedynie niewielkimi uchybieniami, nie zmieniającymi mojej wysokiej oceny rozprawy.

Do dyskusji nad tezami rozprawy zaproponowałabym następujące zagadnienia:

- poproszę o ścisłą definicję czasu odpowiedzi czujnika. Czy w pracy stosowano określenie tego parametru wg tej definicji, czy korzystając z różnego rodzaju ekstrapolacji doświadczalnych (np. obserwując po jakim czasie zmiany potencjału osiągają założoną wartość graniczną)?
- wytworzenie stałego kontaktu elektrod jonoselektywnych wspomaga wytwarzanie czujników miniaturowych, planarnych, oraz typu „wearable sensors”. Bez opracowania elektrod referencyjnych ze stałym kontaktem nie można zminiaturyzować całego ogniwa służącego do pomiarów potencjometrycznych, podczas gdy wytworzenie elektrody referencyjnej spełniającej te same założenia co elektroda wskaźnikowa nie jest zadaniem trywialnym. Poproszę o propozycję konstrukcji hipotetycznej elektrody odniesienia, która mogłaby być przydatna do pomiarów za pomocą elektrod zaproponowanych w pracy doktorskiej;
- czy na rys 9B warstwa stałego kontaktu ma kontakt z roztworem?
- W Tabelach 2, 3, 4, 5, 6 podane są wartości średnie parametrów pracy (np. czułość), podczas gdy statystyczna weryfikacja powtarzalności tych wartości oraz ich porównania z wartościami literaturowymi/katalogowymi wymagałaby ujęcia rozrzutu tych wartości (np. postaci odchyleń standardowych). Poproszę o oszacowanie wielkości tych odchyleń.

- w publikacji D5 opisującej elektrody czułe na chlorki zabrakło porównania z elektrodami zawierającymi jeden z najbardziej popularnych jonoforów stosowanych do oznaczeń tych anionów, czyli chlorku tetrafenylporfiryny manganowej – poproszę o to porównanie.
- w pracy wykorzystywano elektrody dyskowe z węgla szklanego jako elektrody wyprowadzające sygnał. Ideą wytwarzania stałego kontaktu w elektrodach jonoselektywnych jest m.in. ich łatwa miniaturyzacja oraz łatwość i niski koszt wytwarzania, dlatego elektrodami wyprowadzającymi są w takich przypadkach pasty przewodzące nakładane za pomocą sitodruku lub elektrody metaliczne nanoszone elektrochemicznie bądź naparowywane na podłoże. Są to układy odmienne od elektrod z węgla szklanego. Czy w opinii Doktorantki można więc wyniki badań uzyskane dla elektrod z węgla szklanego bezpośrednio przenieść na układy wykorzystujące inne materiały elektrod wyprowadzających?

Podsumowanie

Na podstawie analizy przedstawionej mi do recenzji rozprawy doktorskiej pani mgr Karoliny Pietrzak pt.: „Nowe materiały funkcjonalne w konstrukcji elektrod jonoselektywnych ze stałym kontaktem czułych na wybrane jony nieorganiczne”, wykonanej pod kierunkiem Pani dr hab. Cecylii Wardak, prof. UMCS, mogę jednoznacznie stwierdzić, że zawiera ona znaczące elementy nowości naukowej. Zarówno ilościowo, jak i jakościowo, z powodzeniem spełnia wymogi stawiane tego typu pracom zgodnie z Ustawą z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2018 poz. 1668 z późn, zm.). Dlatego wnoszę do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej W Lublinie o dopuszczenie pani mgr Karoliny Pietrzak do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie proszę o rozważenie wyróżnienia rozprawy, co uzasadniam wysokim poziomem prezentowanych w rozprawie badań poświadczonym znaczącym dorobkiem publikacyjnym, ich wysoce interdyscyplinarnym charakterem, bogatym, właściwie zinterpretowanym materiałem doświadczalnym, oraz wysokim potencjałem aplikacyjnym prezentowanych w rozprawie badań.

Prof. dr hab. Cecylia Wardak