

Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki

KATEDRA CHEMII ANALITYCZNEJ I BIOCHEMII

Dr hab. inż. Beata Paczosa-Bator, prof. AGH

Recenzja pracy doktorskiej

mgr Karoliny Pietrzak

„Nowe materiały funkcjonalne w konstrukcji elektrod jonoselektywnych ze stałym kontaktem czułych na wybrane jony nieorganiczne”

Recenzowana rozprawa doktorska została przygotowana w Katedrze Chemii Analitycznej w Instytucie Nauk Chemicznych Wydziału Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej pod kierunkiem Pani dr hab. Cecylii Wardak, prof. UMCS. Doktorantka prowadziła badania w grupie badawczej, która jest jednym z wiodących zespołów zajmujących się tematyką czujników elektrochemicznych w skali międzynarodowej. Doktorantka miała zatem zapewnione bardzo dobre warunki rozwoju naukowego i niewątpliwie mogła liczyć na wsparcie zespołu co znajduje odzwierciedlenie w dużej ilości artykułów naukowych, które powstały w ramach realizacji recenzowanej pracy doktorskiej.

Celem pracy było opracowanie nowych elektrod jonoselektywnych ze stałym kontaktem czułych na jony azotanowe(V), chlorkowe, potasowe, miedzi(II) i jony uranylowe(VI) o polepszonych parametrach analitycznych w porównaniu do elektrod uzyskiwanych poprzez bezpośrednie nałożenie membran jonoselektywnych na elektrody dyskowe.

Podjęta tematyka badawcza wpisuje się idealnie w aktualne trendy badawcze obserwowane w dziedzinie czujników potencjometrycznych. Współcześnie stosowane zautomatyzowane technologie pomiarowe i monitoringowe wymagają niejednokrotnie

stosowania zminiaturyzowanych elektrod o dowolnym kształcie, z możliwością pracy w różnym położeniu, w szczególnych warunkach ciśnienia czy też w różnym zakresie temperatur. Nie ma możliwości sprostania tym wymaganiom przy stosowaniu elektrod o konwencjonalnej budowie, w przypadku których obecność roztworu wewnętrznego praktycznie uniemożliwia miniaturyzację i istotnie ogranicza możliwość ich wykorzystania w praktyce. Stąd poszukiwania nowych rozwiązań, które dotyczą zwłaszcza elektrod z membranami polimerowymi. Wiele zespołów badawczych na świecie zajmuje się tą tematyką. W dziedzinie tej grupa badawcza w ramach której Doktorantka prowadziła badania może pochwalić się dużymi osiągnięciami.

Praca doktorska Pani mgr Karoliny Pietrzak została przedłożona jako spójny tematycznie cykl dziesięciu artykułów naukowych poprzedzony wprowadzeniem teoretycznym i podsumowaniem osiągniętych rezultatów badań. Siedem prac zostało opublikowanych w prestiżowych czasopismach z bazy JCR o bardzo wysokim współczynniku oddziaływania IF, stawiających wysokie wymagania zarówno od strony merytorycznej jak i edytorskiej, co potwierdza atrakcyjność podjętej przez Doktorantkę tematyki badań i jej osiągnięć. Trzy pozostałe prace to opracowania pokonferencyjne będące efektem udziału Doktorantki w międzynarodowych konferencjach. Prace te stanowią bardzo dobre uzupełnienie osiągniętych przez Doktorantkę wyników badań. Doktorantka jest pierwszym autorem ośmiu z dziesięciu prac, a w pozostałych dwóch wymieniona jest na drugim miejscu, co świadczy o jej wiodącej roli w realizacji badań i przygotowaniu artykułów. Potwierdzają to załączone do rozprawy oświadczenia współautorów. Warto zaznaczyć, że dwie prace powstały w ramach współpracy z zagranicznym ośrodkiem naukowym, Instytutem Fizyki w Zagrzebiu w Chorwacji, w którym Doktorantka odbyła sześciomiesięczny staż.

Oprócz artykułów stanowiących cykl prac ujętych w pracy doktorskiej, Doktorantka jest współautorem jeszcze czterech artykułów. Sumaryczna wartość współczynnika IF wynosi 44,657. Prace, które ukazały się w latach 2019-2022 były cytowane 46 razy (po wykluczeniu autocytowań 42 razy) co stanowi dobry wynik na tak krótki okres czasu. Indeks Hirscha Doktorantki wynosi 4. Uwagę zwraca też wysoka aktywność Doktorantki w popularyzacji osiągniętych przez nią wyników badań, co zasługuje na wyróżnienie i najwyższą ocenę. W ramach uczestnictwa w konferencjach międzynarodowych i krajowych Doktorantka wygłosiła 14 komunikatów ustnych (w tym 6 na konferencjach międzynarodowych) i występowała

jako autor prezentujący wyniki badań w postaci 22 posterów (z czego 10 na konferencjach międzynarodowych). W sumie wyniki jej prac były prezentowane w postaci 27 komunikatów i 40 posterów. Dodatkowo Doktorantka jest współautorem 19 monografii i recenzowanych materiałów pokonferencyjnych.

Rozprawa doktorska zawiera trzy główne części poprzedzone wykazem prac naukowych stanowiącymi podstawę rozprawy doktorskiej, spisem skrótów i symboli oraz streszczeniem napisanym w języku polskim i angielskim.

Pierwszą część pracy stanowi wprowadzenie literaturowe, którego celem jest wskazanie i uzasadnienie wybranego kierunku badań, udokumentowanie dotychczasowego stanu wiedzy i wskazanie zagadnień, które nie zostały dotychczas rozwiązane i wymagają dalszych badań. Doktorantka dokonała starannej selekcji i przedstawiła wyłącznie istotne informacje, zaznajomienie z którymi jest niezbędne do oceny osiągnięć, które są rezultatem jej działalności badawczej. Opanowanie przez Doktorantkę wiedzy przedstawionej w tej części pracy potwierdza, że część eksperymentalna została oparta na solidnych podstawach teoretycznych i wiedzy zdobytej już przez innych naukowców. Bibliografia obejmuje 220 pozycji, głównie artykułów naukowych. Co istotne, odnośniki literaturowe wykorzystane przez Doktorantkę odnoszą się zarówno do fundamentalnych osiągnięć, które wpłynęły na rozwój czujników chemicznych jak i tych odzwierciedlających aktualny stan badań z przestrzeni ostatnich lat. Trafny dobór literatury świadczy o bardzo dobrym opanowaniu przez Doktorantkę tematyki i umiejętności krytycznej oceny ogólnie dostępnych doniesień literaturowych i osiągnięć w tej dziedzinie.

Druga część pracy rozpoczęta jest sformułowanym celem pracy i zakresem przeprowadzonych badań. Dalej omówione zostały metody badawcze stosowane w pracy i przedstawiona została dyskusja uzyskanych i opublikowanych w artykułach naukowych wyników badań. Ta część pracy stanowi w zasadniczej części przewodnik po publikacjach będących podstawą rozprawy doktorskiej i jest zakończona podsumowaniem i sformułowanymi wnioskami.

W trzeciej części pracy zostały zebrane publikacje będące podstawą pracy doktorskiej wraz z suplementem zawierającym oświadczenia współautorów i wykazem innych osiągnięć Doktorantki.

Pani mgr Karolina Pietrzak zdecydowała się na bardzo ciekawą i aktualną tematykę pracy, przedstawiła wszystkie etapy jej realizacji, objaśniła uzyskane wyniki

i jednoznacznie wskazała swój udział w rozwoju czujników potencjometrycznych. Poziom merytoryczny pracy jest bardzo wysoki i zawiera wiele nowych elementów dotyczących czujników czułych na jony azotanowe(V), chlorkowe, potasowe, miedzi(II) i jony uranowe(VI). Praca jest imponująca pod względem zakresu wykonanych badań, stosowanych technik badawczych, syntezy i wykorzystania nowych materiałów aktywnych w elektrodach jonoselektywnych, a uzyskane rezultaty charakteryzuje duży potencjał aplikacyjny.

Osiągnięcia pracy

Przygotowanie rozprawy doktorskiej wymagało od Doktorantki długotrwałego i aktywnego zaangażowania w realizację badań eksperymentalnych. Realizacja założonych celów wymagała znajomości i prawidłowego wykorzystania licznych technik badawczych, umiejętnego zaplanowania i przeprowadzenia eksperymentów i poprawnego zinterpretowania osiągniętych wyników badań. Sposób w jaki poradziła sobie z tym zadaniem Doktorantka, potwierdza osiągnięcie przez nią umiejętności zarówno samodzielnego formułowania problemów naukowych, jak i ich późniejszego rozwiązywania. Co jest bardzo istotne na tym etapie rozwoju kariery naukowej.

Z osiągnięć Doktorantki mających istotny wpływ na rozwój czujników potencjometrycznych chciałabym podkreślić:

- opracowanie nowych substancji aktywnych odpowiedzialnych za selektywną odpowiedź membran jonoselektywnych w stosunku do jonów azotanowych(V) i miedzi(II), w tym kompleksu kobaltu(II) z fenantroliną i ligandów typu zasad Schiffa i ich kompleksów z miedzią(II),
- opracowanie nowych materiałów w postaci nanokompozytów wielościennych nanorurek węglowych i cieczy jonowych, nanowłókien wykonanych z poli(aniliny) domieszkowanej jonami chlorkowymi i azotanowymi(V), nanocząstek tlenku cynku(II), tlenku miedzi(II), tlenku żelaza(III) oraz srebra pełniących rolę warstwy kontaktu pomiędzy elektrodą podłożową, którą stanowiła elektroda dyskowa z węgla szklanego, a membraną jonoselektywną,
- zastosowanie nanokompozytów wielościennych nanorurek węglowych i cieczy jonowych oraz nanowłókien z poli(aniliny) jako elementów membran jonoselektywnych wpływających na poprawę parametrów analitycznych elektrod jonoselektywnych.

Wyżej wymienione osiągnięcia pozwoliły na zaprojektowanie i wytworzenie nowych elektrod jonoselektywnych czułych na wybrane jony nieorganiczne, takie jak kationy potasowe, miedzi(II), uranylowe(VI) oraz aniony azotanowe(V) i chlorkowe o bardzo dobrych parametrach analitycznych.

Uwagi i komentarze

Praca napisana jest bardzo starannie i estetycznie, a zamieszczone w pracy rysunki wykonane z dużą dokładnością. Sporadycznie w tekście pracy zdarzają się drobne błędy, niejasności czy niedociągnięcia, które w żaden sposób nie wpływają na moją wysoką ocenę pracy i nie wymagają ustosunkowania się do nich przez Doktorantkę. Z obowiązku recenzenta wymienię kilka takich elementów:

na stronie 18 użyto mało precyzyjnego sformułowania dotyczącego „stężenia próbki”, na stronie 25 raczej powinno być zastosowane sformułowanie odparowanie rozpuszczalnika zamiast „pozostawić do wyschnięcia”, tytuł rozdziału 3.4.3 „Nanocząstki metali i niemetalii” powinien posiadać nazwę „Nanocząstki metali i tlenków metali”, na stronie 55 znajduje się zapis „transfer elektronów między ISM a elektrodą wewnętrzną”, należy jednak pamiętać, że membranę jonoselektywną charakteryzuje przewodnictwo jonowe, w Tabeli 5 brakuje zdefiniowania jaki materiał kryje się pod sformułowaniem all-solid-state w pozycji literaturowej [56] i niewłaściwym jest stosowanie sformułowania „polaryzacja elektrody” w odniesieniu do pomiarów wykonywanych techniką chronopotencjometryczną.

Chciałabym natomiast zaprosić Doktorantkę do dyskusji, wyjaśnienia pewnych kwestii i odpowiedzi na pytania:

- i. W jaki sposób definiowane jest pojęcie „elektroda wewnętrzna”? Na rysunku 3 oznaczona jest jako elektroda wyprowadzająca potencjał membrany jonoselektywnej w elektrodzie o klasycznej konstrukcji. Natomiast w treści pracy termin „elektroda wewnętrzna” stosowany jest do określenia przewodnika elektronowego w elektrodach typu solid contact. W obydwu przypadkach mamy odczynienia z różnymi elementami.
- ii. W opisie składu membrany jonoselektywnej wymieniono jako materiał matrycy poli(chlorek winylu) czy rzeczywiście tylko taki materiał jest stosowany?
- iii. W jaki sposób warstwa wodna powstająca pomiędzy membraną jonoselektywną a przewodnikiem wykazującym przewodnictwo

elektronowe pogarsza parametry analityczne elektrod jonoselektywnych?
I co jest przyczyną jej powstawania?

- iv. W jakim celu wykonywany jest pomiar chronopotencjometryczny i w jaki sposób uzyskane wartości możemy odnosić do bezprądowego pomiaru potencjału elektrody jonoselektywnej wykonywanego w ramach metody potencjometrycznej?
- v. Czy badano wpływ stosowanego rozpuszczalnika do dyspergowania nanomateriałów na adhezję uzyskiwanych warstw do podłoża elektrod dyskowych?
- vi. Dlaczego oporność membrany jonoselektywnej (parametr R_b) zmniejsza się po wprowadzeniu warstwy stałego kontaktu. Czy może to być wynik wzajemnego przenikania tych dwóch faz?

Wniosek końcowy

W mojej ocenie recenzowana rozprawa doktorska zawiera istotne elementy nowości naukowej o dużym potencjale aplikacyjnym. Uzyskane wyniki zakończone sformułowanymi wnioskami końcowymi jednoznacznie dowodzą, że zaplanowane cele badawcze zostały w pełni zrealizowane. Biorąc to pod uwagę, z pełnym przekonaniem stwierdzam, że rozprawa Pani mgr Karoliny Pietrzak zatytułowana „Nowe materiały funkcjonalne w konstrukcji elektrod jonoselektywnych ze stałym kontaktem czułych na wybrane jony nieorganiczne” spełnia wszystkie wymagania zwyczajowe i formalne stawiane pracom doktorskim i wnioskuję do Rady Instytutu Nauk Chemicznych Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie o dopuszczenie mgr Karolinę Pietrzak do dalszych etapów przewodu doktorskiego, w tym do publicznej obrony rozprawy doktorskiej. Ze względu na wysoki poziom badań, ich duży potencjał aplikacyjny oraz ponadprzeciętną aktywność naukową Autora, wnioskuję o wyróżnienie jej rozprawy.

Kraków, dn. 15.02.2023 r.

Beata Pauose-Bator