



**WYDZIAŁ
CHEMII**

Uniwersytet Łódzki

Prof. dr hab. Witold Ciesielski

Zakład Analizy Instrumentalnej

Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej

Wydział Chemii UŁ

90-236 Łódź, ul. Pomorska 163

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

mgr. Marka Dębosza

pt. „ Mikro-ogniwa potencjometryczne jako układy detekcyjne w analizie przepływowej”

Przedłożona do oceny rozprawa doktorska została wykonana na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego pod kierunkiem promotorów prof. dr. hab. Pawła Kościelniaka oraz prof. dr. hab. Jana Migdańskiego w ramach Programu Operacyjnego Wiedza Edukacja Rozwój współfinansowanego ze środków Unii Europejskiej.

Rozwój analizy przepływowej w ostatnich kilkudziesięciu latach jest odbiciem wielu tendencji dotyczącej całej chemii analitycznej, stanowiącej podstawę współczesnej analizy chemicznej. Jednak nadal należy rozwijać detekcję potencjometryczną w technice przepływowej z powodu trudności ze stosowaniem klasycznych elektrod jonoselektywnych i ten problem częściowo rozwiązuje Doktorant w swojej dysertacji. Prace podjęte przez Autora rozprawy wpisują się w aktualny kierunek nowoczesnej chemii analitycznej. Dlatego też wybór tematyki badawczej pracy uważam za zasadny.

Dysertacja Pana mgr. Marka Dębosza została złożona w formie klasycznej monografii, na 178 stronach, z dołączonym wykazem stosowanych akronimów, streszczeniem w języku

polskim i angielskim oraz szczegółowym opisem dorobku naukowego Autora. Cytowana literatura zawiera 141 pozycji właściwie dobranych i związanych z tematyką pracy, co świadczy o głębokim przeanalizowaniu opisywanych zagadnień. Struktura pracy jest właściwa, 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.

Początkowe rozdziały informujące o zastosowaniach elektrod jonoselektywnych w potencjometrii, analizie przepływowej, detekcji w analizie przepływowej, technologii druku 3D oraz zielonej chemii analitycznej znakomicie wprowadzają czytelnika w badania własne Autora.

Badania własne Doktorant opisał na 72 stronach i rozpoczął od przedstawienia celu tych badań tj. budowy i zastosowania mikro-ogniw potencjometrycznych w układzie wstrzykowo-przepływowym w wieloskładnikowej analizie jonów K^+ , Na^+ , Ca^{2+} i Cl^- z wykorzystaniem miniaturowych komór przepływowych wykonanych z zastosowaniem technologii stereolitograficznego druku 3D.

Kolejne rozdziały tej części rozprawy doktorskiej informują czytelnika o stosowanej metodyce pracy i wykorzystywanej bazie doświadczalnej. Szczegółowo opisana jest preparatyka elektrod jonoselektywnych.

Wieloskładnikowa analiza próbek wód środowiskowych umożliwia oznaczanie jonów sodu w zakresie 0,1-100 mmol L^{-1} , jonów potasu i wapnia w zakresie 0,01-100 mmol L^{-1} oraz jonów chlorkowych w zakresie 0,04-100 mmol L^{-1} . W pomiarach stosowano dwie metody kalibracyjne: metodę serii wzorców i metodę dodatku wzorca z ekstrapolacją do sygnału pierwszego roztworu wzorcowego (SISAM). Zakresy stężeń, w których działają skonstruowane elektrody umożliwiają oznaczanie badanych analitów na poziomie stężeń występujących w próbkach wód naturalnych. Opracowaną metodę weryfikowano badając stężenia jonów K^+ , Na^+ , Ca^{2+} i Cl^- w próbkach syntetycznych i certyfikowanych materiałach odniesienia otrzymując satysfakcjonujące wyniki.

Kolejnym badanym obiektem były próbki moczu, w których prowadzono równoczesne oznaczanie kationów sodu, potasu i wapnia. W tym przypadku wykorzystano inny moduł przepływowy skonstruowany z zastosowaniem technologii druku 3D i kompatybilnymi z nim elektrodami jonoselektywnymi typu solid contact. Zastosowano elektrody złote

modyfikowane zawiesiną wielościennych nanorurek węglowych i oktadecyloaminą oraz membranę jonoselektywną. Zbadano parametry metrologiczne skonstruowanych elektrod i przeprowadzono ich charakterystykę potencjometryczną. Weryfikacja zaproponowanej metody wykonana z wykorzystaniem syntetycznych próbek moczu o różnych stężeniach jonów metali oraz dwóch certyfikowanych materiałów odniesienia moczu ludzkiego wykazała zadawalającą dokładność oraz precyzję pomiarów. Zastosowanie trybu przepływowego zmniejsza zużycie odczynników i skraca czas analizy w porównaniu z klasycznymi układami potencjometrycznymi. Tryb przepływowy zapewnił także możliwość mechanizacji procedury i miniaturyzacji systemu. Wymagana objętość próbki moczu to tylko 50 μL .

Badania własne kończy rozdział opisujący ogniwa potencjometryczne zbudowane na bazie związków metaloorganicznych, tj. tCdoBa i tCdoBa_H₂O jako warstwy mediacyjne w elektrodach jonoselektywnych czułych na jony potasu. Pomiar widm impedancyjnych wykazały, że stosowany materiał nie wykazuje dobrego przewodnictwa jonowo – elektronowego i charakteryzuje się niewielką pojemnością redoks. Jednak wyniki oznaczania jonów potasu w certyfikowanych materiałach trzech próbek wód były satysfakcjonujące. Prace te należy kontynuować badając inne związki metaloorganiczne.

W poprawnie sformułowanych wnioskach końcowych znalazła się sugestia, że proponowane układy przepływowe z detekcją potencjometryczną mogą być stosowane w komercyjnych laboratoriach prowadzących analizy środowiskowe i diagnostyczne. W związku z powyższym nasuwa się pytanie czy opisane układy przepływowe będzie można zakupić, gdyż wytworzenie takich zestawów nie jest łatwe.

Reasumując Doktorant wykazał się bardzo dobrą znajomością literatury przedmiotu, czego dowodem jest umiejętnie cytowana bibliografia, którą należy uznać za cenne źródło informacji. Należy podkreślić duże umiejętności manualne jakimi wykazał się mgr Marek Dębosz konstruując opisane układy potencjometryczne. Recenzowana rozprawa zawiera wiele elementów nowości naukowej przyczyniających się do rozwoju metod potencjometrycznych w układzie przepływowym. Tematyka pracy jest ciekawa i dobrze wkomponowana w światowy nurt badań elektroanalitycznych rozwijających zieloną chemię analityczną. 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.

Badania przedstawione w recenzowanej rozprawie doktorskiej zostały opublikowane w dwóch artykułach w czasopiśmie Talanta i jednym w Monatshefte für Chemie. W tych trzech artykułach mgr Marek Dębosz jest autorem pierwszym i korespondencyjnym, co świadczy o jego dojrzałości naukowej. Pozostały materiał doktoratu jest przygotowywany do druku w czasopiśmie Molecules. Doktorant jest również współautorem trzech innych artykułów spoza materiału pracy doktorskiej. Sumaryczny IF wszystkich publikacji mgr. Marka Dębosza wynosi 20,064. Doktorant jest również pierwszym autorem dwóch rozdziałów w książkach zagranicznych. Mgr Marek Dębosz prezentował materiał pracy doktorskiej w postaci pięciu referatów ustnych i jednego posteru na konferencjach polskich i zagranicznych a także odbył staże naukowe na uniwersytetach w Lublinie i Buďapeszcie.

Podsumowanie i wniosek końcowy

Wszystkie badania przedstawione w rozprawie doktorskiej zostały wykonane poprawnie. Doktorant bardzo dobrze opanował warsztat eksperymentalny i znakomicie orientuje się w problemach związanych z budową elektrod jonoselektywnych, detekcją potencjometryczną jonów w analizie przepływowej oraz konstrukcją komór przepływowych z wykorzystaniem technologii druku 3D.

Z pełnym przekonaniem stwierdzam, że przedłożona rozprawa doktorska spełnia kryteria stawiane kandydatom w Ustawie - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2020r. poz.85 z późniejszymi zmianami). W związku z tym, zwracam się z uprzejmą prośbą do Rady Dyscypliny Nauki chemiczne Uniwersytetu Jagiellońskiego o dopuszczenie **mgr. Marka Dębosza** do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ponadto biorąc pod uwagę fakt istotnych elementów nowości naukowej i aspekt praktycznego zastosowania, a także opublikowania wyników pracy w trzech artykułach w czasopismach z listy filadelfijskiej o sumarycznym IF 12,072 wnioskuję do Rady Dyscypliny Nauki chemiczne Uniwersytetu Jagiellońskiego o rozważenie wyróżnienia pracy doktorskiej mgr. Marka Dębosza.

KIEROWNIK
ZAKŁADU ANALIZY INSTRUMENTALNEJ
w Katedrze Chemii Nieorganicznej i Analitycznej
Wydział Chemii Uniwersytetu Łódzkiego
Witold Ciesielski
prof. dr hab. Witold Ciesielski