



Dr hab. Edyta Nalewajko-Sieliwoniuk
Uniwersytet w Białymstoku
Wydział Chemii
Katedra Chemii analitycznej i nieorganicznej



15-245 Białystok, ul. Ciołkowskiego 1K, ☎/ fax (+48-85) 738-8098; e-mail: e.nalewajko@uwb.edu.pl

Białystok, 15.09.2021 r.

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr Marka Dębosza zatytułowanej „*Mikro-ogniwa potencjometryczne jako układy detekcyjne w analizie przepływowej*”

Wstęp

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr Marka Dębosza pt. „*Mikro-ogniwa potencjometryczne jako układy detekcyjne w analizie przepływowej*” wykonana została pod kierunkiem prof. dr hab. Pawła Kościelniaka z Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie oraz prof. dr hab. Jana Migdalskiego z Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. Część badań Doktorant zrealizował podczas tygodniowego stażu, który odbył u dr hab. Cecylii Wardak w Zakładzie Chemii Analitycznej i Analizy Instrumentalnej Uniwersytetu Marii Skłodowskiej-Curie w Lublinie oraz trzymiesięcznego stażu w grupie profesora Róberta E. Gyurcsányi’ego w Budapest Technology and Economics University, Department of Inorganic and Analytical Chemistry, MTA-BME Lendület Chemical Nanosensors Research Group Volkswagen AG endowed Electrochemistry Group na Węgrzech. Niniejsza rozprawa doktorska została wykonana w ramach Programu Operacyjnego Wiedza Edukacja Rozwój, nr projektu POWR.03.02.00-00-I004/16, współfinansowanego ze środków Unii Europejskiej.

Zielona chemia analityczna stanowi jeden z bieżących nurtów zagadnień badawczych współczesnej chemii analitycznej. Zdecydowana większość procedur analitycznych, które są rutynowo stosowane w analizie klinicznej czy środowiskowej nie spełnia zasad zielonej chemii analitycznej. Z tego względu tak ważne jest poszukiwanie nowych strategii, które sprawią, że procedury te staną się w większym stopniu przyjazne środowisku. Do technik analitycznych, które niewątpliwie zwiększają „zielony” charakter metod analitycznych należy zaliczyć potencjometrię i techniki analizy przepływowej. Połączenie obu technik pozwala między innymi uprościć wstępną obróbkę próbki, eliminuje konieczność stosowania toksycznych odczynników i wprowadza możliwość miniaturyzacji układów pomiarowych (co prowadzi do zredukowania zużycia odczynników i energii) oraz prowadzenia oznaczeń wieloskładnikowych. Tematyka rozprawy

podjęta przez mgr Marka Dębosza doskonale wpisuje się w ten obszar badań i świadczy o ich aktualności i atrakcyjności.

Ocena merytoryczna badań przedstawionych w rozprawie

Rozprawa doktorska mgr Marka Dębosza składa się z 12 rozdziałów i została przedstawiona na 178 stronach tekstu ilustrowanego 39 rysunkami i 20 tabelami. Pracę rozpoczęto od wstępu, następnie zamieszczono wykaz akronimów stosowanych w pracy, przedstawiono przegląd literatury, omówiono cel pracy, badania własne, zamieszczono podsumowanie i wnioski końcowe oraz bibliografię zawierającą 141 pozycji literaturowych. Do rozprawy dołączono aneks, w którym znalazł się spis tabel i rysunków, streszczenie w języku polskim i angielskim oraz prezentacja dorobku naukowego Doktoranta.

Informacje zawarte w części literaturowej pracy (68 stron) w bardzo dobry sposób wprowadzają czytelnika w obszar tematyczny, którego dotyczy rozprawa. Doktorant zapoznaje czytelnika z podstawowymi zagadnieniami dotyczącymi pomiarów potencjometrycznych, przeprowadza ogólną charakterystykę elektrod jonoselektywnych i omawia metody kalibracyjne stosowane w tego typu pomiarach. Następnie przechodzi do omówienia koncepcji analizy przepływowej, a w dalszej części pracy przedstawia przegląd literatury dotyczący zastosowania różnych technik analizy przepływowej w połączeniu z detekcją potencjometryczną do analizy jedno- i wieloskładnikowej różnego rodzaju próbek rzeczywistych. Kolejny rozdział Autor poświęca omówieniu technologii druku 3D, podając liczne przykłady jej wykorzystania w elektrochemicznych metodach analitycznych. W ostatnim rozdziale tej części pracy Doktorant przedstawia koncepcję zielonej chemii analitycznej oraz omawia potencjometrię i analizę przepływową jako przykłady „zielonych” technik analitycznych. Zamieszczony przegląd literatury świadczy o tym, że Doktorant wnikliwie zapoznał się z piśmiennictwem dotyczącym zagadnień prezentowanych w pracy, a tym samym udostępnił czytelnikowi bardzo dobre merytorycznie, a jednocześnie syntetyczne omówienie zagadnień związanych z badaniami opisanymi w pracy.

W kolejnych rozdziałach (7-12) mgr Marek Dębosz opisał badania własne. Ta część pracy ma tradycyjny układ, składa się z opisu: celu badań, metodyki pracy, wykorzystywanej bazy doświadczalnej, trzech rozdziałów dotyczących poszczególnych projektów badawczych, z których każdy stanowi odrębną całość (na uwagę zasługuje fakt, że każdy z rozdziałów zakończony jest krótkim podsumowaniem) oraz wniosków końcowych.

Głównym celem pracy sformułowanym przez Doktoranta i przedstawionym na stronie 82 była (cytuję) „budowa i zastosowanie mikro-ogniw potencjometrycznych jako

zminiaturyzowanych elementów układów wstrzykowo-przepływowych przeznaczonych do wykorzystania w analizie wieloskładnikowej wybranych rodzajów próbek”. W mojej ocenie cel ten został przez Doktoranta w pełni zrealizowany, a skonstruowane układy pomiarowe zostały z powodzeniem zastosowane do równoczesnego oznaczania kilku jonów nieorganicznych w próbkach środowiskowych i płynach biologicznych.

Rozdział 9 dotyczy opracowania metody jednoczesnego oznaczania kationów potasu, sodu, wapnia i jonów chlorkowych w próbkach środowiskowych. Badania prowadzono z wykorzystaniem układu wstrzykowo-przepływowego zawierającego komorę przepływową wyposażoną w zintegrowany układ kilku zminiaturyzowanych elektrod jonoselektywnych. Co jest warte podkreślenia, zarówno komora jak i korpusy elektrod zostały zaprojektowane i wykonane samodzielnie przez Doktoranta z wykorzystaniem technologii druku 3D. Przeprowadzono optymalizację parametrów pracy proponowanego układu przepływowego i rodzaju materiału, z którego wykonane zostały korpusy elektrod. W rozprawie brakuje informacji, czy optymalizacją objęto również długość meandrów pełniących funkcję pętli mieszającej w komorach przepływowych przedstawionych na rys. 9.1? Następnie przeprowadzono charakterystykę potencjometryczną elektrod jonoselektywnych typu coated wire (CWE), w tym celu wyznaczono ich współczynniki selektywności i wykonano tzw. test warstwy wody. W dalszej części pracy wyznaczono parametry analityczne opracowanej metody, a jej praktyczną użyteczność potwierdzono podczas analizy próbek syntetycznych i czterech certyfikowanych materiałów odniesienia wód środowiskowych (wody ściekowej, podziemnej, pitnej i z przystani Hamilton jeziora Ontario w Kanadzie). W mojej opinii badania analityczne zostały zaplanowane i przeprowadzone w sposób prawidłowy. Brakuje mi jedynie pełnej charakterystyki analitycznej opracowanej metody (nie wyznaczono granic wykrywalności/oznaczalności oraz odtwarzalności metody). Ponadto, wykonano zbyt małą liczbę powtórzeń na etapie wyznaczania jej powtarzalności i dokładności (zgodnie z wytycznymi Eurachem Guide: *The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics* (2nd ed. 2014)). W pracy brakuje również szerszego porównania opracowanej metody z innymi metodami przepływowymi z detekcją potencjometryczną stosowanymi do oznaczania badanych jonów i wypuklenia jej zalet.

W rozdziale 10 Doktorant zaproponował drugie nowatorskie rozwiązanie umożliwiające jednoczesne oznaczanie kationów potasu, sodu i wapnia w próbkach moczu z wykorzystaniem komory przepływowej, która tak jak poprzednio, również została zaprojektowana i wykonana przez Doktoranta z zastosowaniem technologii druku 3D. Moduł przepływowy był wyposażony

w odpowiednie porty, w które wkręcano elektrody jonoselektywne typu solid contact (SC). W badaniach wykorzystywano elektrody złote modyfikowane poprzez nanoszenie na nie zawieszonych wielościennych nanorurek węglowych modyfikowanych oktadecyloaminą (warstwa mediacyjna) i membrany jonoselektywnej. Podobnie jak w przypadku metody przepływowej opisanej w rozdziale 9, w pierwszym etapie badań przeprowadzono optymalizację parametrów doświadczalnych w celu uzyskania jak najlepszych warunków pracy układu wstrzykowo-przepływowego. W dalszym etapie badań przeprowadzono charakterystykę wykorzystywanych elektrod jonoselektywnych typu SC, zbadano ich selektywność, wykonano test warstwy wody i pomiary pojemnościowe z wykorzystaniem elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej i chronopotencjometrii. Na uwagę zasługuje fakt, że zastosowanie nanorurek węglowych modyfikowanych oktadecyloaminą, jako warstwy mediacyjnej, znacząco poprawiło właściwości elektrod typu SC w porównaniu z elektrodami typu CWE. W dalszej części pracy przeprowadzono charakterystykę analityczną opracowanej metody, jednak tutaj Doktorant również ograniczył się do wyznaczenia zakresów liniowości, współczynników determinacji, czułości metody i jej dokładności. Dokładność metody zweryfikował na podstawie jednoczesnego oznaczania jonów potasu, sodu i wapnia w próbkach syntetycznych moczu ludzkiego oraz dwóch certyfikowanych materiałów odniesienia. Ciekawa jestem opinii Doktoranta, czy metoda ta może być również wykorzystana do oznaczania badanych jonów w innych płynach biologicznych, np. w surowicy?

Ostatni projekt badawczy opisany w rozprawie dotyczył podjęcia próby wykorzystania dwóch związków metaloorganicznych z grupy tCdoBa składających się z kwasu 4,4'-okso-bis(benzenodikarboksylowego) i łącznika diacilohydrazonowego, różniących się liczbą cząsteczek wody w strukturze (t.j. tCdoBa i tCdoBa_H2O) jako warstw mediacyjnych w elektrodach jonoselektywnych czułych na jony potasowe. Pomiary prowadzono w trybie stacjonarnym. W pierwszym etapie badań sprawdzono wpływ badanych związków metaloorganicznych na odpowiedź potencjometryczną i stabilność elektrod jonoselektywnych. Biorąc pod uwagę nieco lepszą czułość i mniejszy dryft potencjału, do dalszych badań w charakterze warstwy mediacyjnej wybrano związek metaloorganiczny oznaczony symbolem tCdoBa_H2O. Aby przeprowadzić pełną charakterystykę potencjometryczną elektrody jonoselektywnej, w dalszej części badań wyznaczono współczynniki selektywności, wykonano test warstwy wody i zarejestrowano widma impedancyjne techniką elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej. Pomimo tego, że przedstawione wyniki badań wstępnych pokazały, że zastosowane materiały metaloorganiczne nie spełniają wymagań stawianych warstwom mediacyjnym (ze względu na zbyt słabe przewodnictwo jonowo-elektronowe i niewielką pojemność redoks), analiza certyfikowanych materiałów odniesienia wód środowiskowych wykazała, że mogą być one z powodzeniem stosowane do oznaczania jonów potasu w tego typu próbkach.

Podsumowując, pragnę podkreślić, że badania przedstawione w rozprawie doktorskiej mgr Marka Dębosza są bardzo ciekawe i zawierają wiele elementów nowości naukowej. Stały się one podstawą 3 oryginalnych prac opublikowanych w czasopismach o znaczeniu międzynarodowym takich jak *Talanta* i *Monatshefte für Chemie – Chemical Monthly*. Sumaryczny IF₂₀₂₀ publikacji będących podstawą pracy doktorskiej wynosi 12,027. Ponadto, część badań opisanych w pracy jest w trakcie przygotowywania do wysłania do czasopisma *Molecules*. Dodatkowo, Doktorant jest jeszcze współautorem kolejnych 3 artykułów opublikowanych w czasopismach *Talanta* i *Monatshefte für Chemie – Chemical Monthly* o sumarycznym IF₂₀₂₀ wynoszącym 8,037 oraz dwóch rozdziałów w książkach.

Ocena redakcyjnej strony pracy

Praca przygotowana została w sposób staranny, zawiera liczne tabele i rysunki opatrzone wyczerpującymi opisami. Niestety część rysunków jest mało czytelna ze względu na słabą jakość lub użycie zbyt małej czcionki tekstu (np. rysunki 2.3, 3.1, 10.7). W mojej ocenie praca napisana została poprawnym językiem, a jej forma jest przejrzysta. W rozprawie znajdują się jednak pewne potknięcia językowe i terminologiczne oraz uchybienia, z których najistotniejsze przedstawiam poniżej.

Do przykładów błędnych sformułowań użytych w pracy należą: „immobilizowanie” (str. 19), lepiej byłoby napisać: „unieruchamianie”; „w kontraście do nich” (str. 20 i 43), lepiej brzmi: „w przeciwieństwie do nich”; „akwizycja” (str. 44), poprawniejsza forma to: „zbieranie”; „analiza potasu” (str. 58), powinno być: „oznaczanie jonów potasu”; „znaczną redukcję zużytych odczynników” (str. 140), powinno być: „znaczną redukcję objętości/iłości zużytych odczynników”; „trzy wielkości większa” (str. 146), powinno być: „trzy rzędy wielkości większa”. Inne moje uwagi dotyczą następujących kwestii: Doktorant nie zdefiniował w pracy skrótu HEPES, który został użyty w Tabeli 4.2 (str. 56); natomiast w tytule tabeli 9.6 (str. 121) Doktorant podał objaśnienie skrótu (NA), który nie występuje w tabeli; w podpisie pod rysunkiem 10.7 (str. 137) jest informacja, że pomiary przeprowadzono w zakresie stężeń jonu głównego wynoszącym 0,01 mmol L⁻¹ – 0,1 mol L⁻¹, podczas gdy w tekście na str. 136 podano inny zakres stężeń wynoszący 0,1 mmol L⁻¹ – 0,1 mol L⁻¹. Ponadto, Doktorant przedstawił niepełne dane bibliograficzne w przypadku niektórych cytowanych prac (np. 33, 77, 84, 97, 103, 109, 113, 117, 133, 139).

Wniosek końcowy

Przedstawione powyżej uwagi nie wpływają jednak w najmniejszym stopniu na wysoką ocenę rozprawy doktorskiej mgr Marka Dębosza, która ma dużą wartość zarówno naukową jak i aplikacyjną. Doktorant wykazał się ogólną wiedzą z obszaru chemii analitycznej, biegłością w konstrukcji mikro-ogniw potencjometrycznych i zminiaturyzowanych elementów układów wstrzykowo-przepływowych oraz samodzielnością w prowadzeniu badań naukowych i ich interpretacji. Jego rozprawa stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego i spełnia wymagania stawiane kandydatom, określone w Ustawie - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U z 2020 r. poz. 85 z późniejszymi zmianami). W związku z tym wnioskuje do Rady Dyscypliny Nauk Chemicznych Uniwersytetu Jagiellońskiego o dopuszczenie mgr Marka Dębosza do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Ponadto, z uwagi na wysoki poziom naukowy zrealizowanych badań i ich nowatorski charakter, obejmujący opracowania konstrukcyjne unikalnych zminiaturyzowanych elementów układów wstrzykowo-przepływowych dedykowanych do oznaczeń wieloskładnikowych w wybranych rodzajach próbek, oraz istotny dorobek publikacyjny Doktoranta (sumaryczny IF_{2020} publikacji będących podstawą rozprawy doktorskiej wynosi 12,027, zaś suma punktów MNiSW to 240), stawiam wniosek do Wysokiej Rady o wyróżnienie przedstawionej mi do recenzji rozprawy doktorskiej.

Edyta Nalewajko-Sielwoniuk