



Prof. dr hab. inż. Elżbieta Malinowska, prof. zw. PW

ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa, tel.: 022-234-5657; fax: 022-234-5631, E-mail: ejmal@ch.pw.edu.pl

Warszawa 2016-09-25

OCENA

rozprawy doktorskiej mgr Emilii Stelmach

pt: „*Wykorzystanie elementów mikro- i nanostrukturalnych w wybranych elektrochemicznych i fluorymetrycznych czujnikach jonowych*”

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr Emilii Stelmach pt. „*Wykorzystanie elementów mikro- i nanostrukturalnych w wybranych elektrochemicznych i fluorymetrycznych czujnikach jonowych*” wykonana została pod kierunkiem prof. dr hab. Agaty Michalskiej-Maksymiuk w Pracowni Teoretycznych Podstaw Chemii Analitycznej Wydziału Chemii UW.

Membranowe elektrody jonoselektywne (ISEs) znane są już od ponad stu lat. Co pewien czas pojawiają się stwierdzenia, że w obszarze membranowych elektrod jonoselektywnych wszystko zostało już zbadane, wszystko jest oczywiste. Ta praca doktorska przeczy tym doniesieniom i pokazuje, że pełne zrozumienie zjawisk zachodzących w warstwie receptorowej i umiejętne wykorzystanie ich do konstrukcji membran jonoselektywnych umożliwia otrzymywanie ISEs o zakładanych parametrach pracy. Jak pokazuje historia ISEs, przełomowe prace otwierające nowe kierunki badań pojawiały w cyklu co 25-30 lat. W ostatnim okresie odnotowany został bardzo dynamiczny rozwój nowych technologii materiałowych, w tym także nanomateriałów. Możliwość sięgania po nie nie ominęła również prac prowadzonych w zakresie czujników chemicznych – zatem recenzowana praca znakomicie wpisuje się w aktualne trendy badawcze.

W dalszej części recenzji przedstawię moje uwagi dotyczące zarówno strony redakcyjnej, jak i wartości merytorycznej omawianej pracy doktorskiej.

Strona redakcyjna

Niniejsza rozprawa ma klasyczny układ i składa się z dwóch głównych części: *Przeglądu literaturowego* oraz *Części eksperymentalnej*. Całość podzielona jest na 13 rozdziałów. Pierwszy z nich stanowi wstęp, w kolejnych czterech (rozd. 2 - 5) zaprezentowany został przegląd literatury, zaś w rozdziale oznaczonym nr 6 doktorantka podaje cel i plan badań. W tym miejscu numeracja zostaje złamana – Autorka sygnalizuje przejście do części doświadczalnej i kolejnego rozdziału, ale

numerację podrozdziałów zaczyna od „6”. Jest to istotny fragment pracy, bo zawierający informacje dotyczące technik pomiarowych, aparatury, akcesoriów i odczynników wykorzystywanych w badaniach oraz metodyki pracy, ale ta ewidentna pomyłka nie utrudnia zapoznawania się z meritem pracy. Kolejne rozdziały (oznaczone jako 7-11) poświęcone są poszczególnym projektom realizowanym w ramach pracy doktorskiej. Przedstawiony do recenzji manuskrypt zamyka podsumowanie wraz z wnioskami oraz spis cytowanej literatury. Całość została przedstawiona na 175 stronach tekstu ilustrowanego licznymi rysunkami (100) i tabelami (11).

Na wyróżnienie zasługuje niebywale staranna szata graficzna. Autorka nie ustrzegła się pewnych niedopowiedzeń oraz „literówek”, ale nie warto ich tutaj przytaczać, gdyż nie mają istotnego wpływu na wartość pracy.

Wartość merytoryczna i użytkowa

We wstępie Doktorantka wprowadza czytającego w obszar związany z tematyką rozprawy, a następnie przechodzi do zaprezentowania przeglądu literaturowego. Doktorantka przedstawia najważniejsze zagadnienia związane z budową, działaniem i parametrami pracy dwóch grup czujników chemicznych (potencjometrycznych oraz optycznych), w których stosowane są membrany polimerowe. Spośród wielu różnych czynników wpływających na parametry analityczne tego typu czujników, Autorka wyodrębniła i przedstawiła w oddzielnym rozdziale wpływ dyfuzji jonów w roztworach oraz w fazie polimerowej. Dodatkowo zostały omówione techniki pomiarowe służące do charakteryzowania badanych procesów dyfuzji. Dzięki szerokiej analizie tematu, Autorka udostępnił czytającemu dobre merytorycznie (oparte na solidnej podbudowie 141 pozycji literaturowych), a jednocześnie przedstawione w syntetycznej formie, omówienie zagadnień bezpośrednio związanych z planowanymi badaniami.

Na stronach 71-72 Doktorantka podała główne cele pracy i sposoby ich realizacji. Sformułowania tam zawarte wskazują na to, że za główny cel mgr Stelmach postawiła sobie (cytuję): „...prześledzenie wpływu procesów transportu analitu na parametry analityczne ISEs oraz czujników optycznych w postaci mikrosfer polimerowych”. By to osiągnąć posługiwała się technikami elektrochemicznymi i optycznymi, a także jako technikę wspomagającą zastosowała spektrometrię mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej i ablacją laserową membran (LA-ICP-MS).

W rozdziałach (7-11) Doktorantka przechodzi do najistotniejszej części pracy, jaką jest przedstawienie wyników własnych. W rozdziałach tych znajdujemy opis otrzymanych wyników i ich interpretację. Każdy z tych rozdziałów poświęcony jest odrębnemu projektowi i ma podobny układ, obejmujący informację począwszy od przyjętych założeń poprzez opis wykonanych doświadczeń, prezentację i analizę wyników, na podsumowaniu kończąc. Układ tych rozdziałów jest logiczny, dobrze ilustruje kolejne etapy pracy, a liczne tabele i rysunki pozwalają na skonfrontowanie uzyskanych wyników z opisem podanym przez Doktorantkę.

Pierwszy projekt (rozd. 7), dotyczył badań związanych z opracowaniem sensorów potencjometrycznych z membraną z poli(akrylanu n-butylu), czułych na jony miedzi(II). Dla sensorów z membraną zawierającą jonofor i wymiennicz jonowy Autorka zaobserwowała nietypową dla takiego składu membrany odpowiedź potencjometryczną. Otrzymana sekwencja selektywności przypominała raczej tę, której można oczekiwać pod nieobecność jonoforu. Doktorantka podjęła się wyjaśnienia tego zjawiska, jak również zaproponowała zastosowanie membrany z poli(akrylanu n-butylu) zawierającej jonofor (ale bez dodatku NaKTFB) i relatywnie

niewielki dodatek plastyfikatora. Otrzymane sensory wykazywały selektywność oczekiwaną dla membran z jonoforem I polecanym dla Cu(II), ale jako ich wadę należy uznać wpływ przeciwjonów obecnych w badanej próbce na kształt krzywych potencjometrycznych. W tym rozdziale, do pełnej charakterystyki sensorów zabrakło mi informacji dotyczącej innych parametrów pracy. Natomiast na podkreślenie zasługuje fakt, że mgr Stelmach nie tylko pokazała zmiany w odpowiedzi sensorów, jakie wynikają ze zmiany składu membran, ale podjęła się także wyjaśnienia ich przyczyn w oparciu o różnice w wartościach współczynników dyfuzji kompleksu jonofor-jony Cu^{2+} oraz jonów Na^+ .

W rozdziale 8 Doktorantka przedstawiła kontynuację prac dotyczących projektowania elektrod selektywnych na jony Cu(II). Na uznanie zasługuje nowatorskie rozwiązanie, jakim jest odejście od stosowania membran polimerowych i zaproponowanie warstw złożonych z odpowiednio modyfikowanych nanocząstek złota, w tym przypadku znanych od dawna w analizie chemicznej odczynnikiem, jakim jest ditizon. Przedstawione wyniki badań jednoznacznie potwierdziły celność przyjętych założeń. Doktorantka wykorzystała tu znane już oddziaływania kationów metali z heteroatomami występującymi w cząsteczce ditizonu, co pozwoliło uzyskać wysoką selektywność dla jonów Cu^{2+} względem jonów metali przejściowych oraz Na^+ i K^+ . Jednocześnie obecność w ditizonie ugrupowania tiolowego, zdolnego do reakcji z nanocząstkami złota, stworzyła warunki zapobiegające wymywaniu ditizonu.

W rozdziale 9 Doktorantka kontynuuje badania nad zastosowaniem warstw GNP@Dit. Tym razem wykorzystuje efektywne wiązanie jonów miedzi w warstwie GNP@Dit do stworzenia warstwy stałego kontaktu w elektrodach z membranami z poli(chlorku winylu) zawierającymi klasyczny jonofor dla jonów Cu^{2+} . Autorka wykazała skuteczność tego rozwiązania przedstawiając charakterystykę elektrochemiczną sensorów.

W kolejnym rozdziale 10 Doktorantka przedstawiła ponownie możliwość wykorzystania nanocząstek złota modyfikowanych ditizonem w roli jonoforu, tym razem selektywnego na jony Ag^+ . Otrzymane wyniki wykazały, że w odróżnieniu od sensorów z klasycznymi membranami zawierającymi polecane handlowo jonofory przyjęte rozwiązanie eliminuje przegięcie krzywych kalibracyjnych dla wysokich stężeń jonów Ag^+ .

W odróżnieniu od poprzednich, ostatni projekt przedstawiony w Rozdziale 11 odnosi się do projektowania sensorów optycznych z wykorzystaniem membran poliakrylanowych. Doktorantka proponuje przygotowanie sensora fluorymetrycznego nowego typu wykorzystującego w mikrosferze poliakrylanowej jednoczesną obecność receptora (tj. ligandu kompleksującego wybrany jon) oraz przetwornika optycznego. Przeprowadzony ciąg doświadczeń pokazuje pełną znajomość mechanizmu działania tego typu układu i co umożliwiło doktorantce optymalizację parametrów pomiarowych. Efektem prac jest propozycja sensora optycznego do oznaczania jonów Zn^{2+} o szerokim zakresie liniowej odpowiedzi oraz wysoką selektywnością względem jonów Na^+ czy Ca^{2+} . Dzięki znajomości procesów zachodzących w membranie, możliwe jest także „sterowanie” jego parametrami pracy.

„Podsumowanie” (rozdział 12) świadczy o dużej dojrzałości Autorki i jest prawdziwym zwięzłym podsumowaniem, w którym nie pojawiają się powtórzenia z dyskusji wyników i opisów zamieszczonych na zakończenie każdego z rozdziałów 8-11. Doktorantka umiejętnie podkreśla elementy nowości naukowej tam występujące.

Mgr Emilia Stelmach podjęła się trudnych i czasochłonnych zadań badawczych i wywiązała się z nich znakomicie. Recenzowana rozprawa doktorska zawiera bez

wątpienia elementy nowości naukowej, a planowanie i przeprowadzenie badań oraz końcowe efekty pracy oceniam wysoko. Za najważniejsze elementy rozprawy uważam:

- dojrzałość Doktorantki w sposobie myślenia, projektowania i wykonywania doświadczeń, a także analizy wyników,
- umiejętność wykorzystania znajomości mechanizmów rozpoznawania molekularnego w warstwach receptorowych, a także procesów fizykochemicznych w nich zachodzących (ze szczególnym uwzględnieniem procesów transportu),
- zastosowanie wielu innowacyjnych rozwiązań prowadzących do rozwiązywania problemów związanych z projektowaniem sensorów o założonych właściwościach,
- opracowanie 5 różnych sensorów o dużym potencjale aplikacyjnym.

Jakość i sposób przedstawienia wyników sprawia, że nie mam żadnych istotnych merytorycznych uwag do pracy. Natomiast poproszę o uzupełnienie informacji i/lub ustosunkowanie się do poniższych moich pytań i wątpliwości:

- str. 94, Tabela 3 – w tabeli podano składy membran z poli(akrylanu n-butylu) dla elektrod Cu-ISE. Użycie % wagowych nieco utrudnia ocenę składu membran. Dlaczego stosowano tak wysokie stężenie ($\sim 6\%_{\text{wag}}$) jonoforu? Jakimi przesłankami kierowano się przy wyborze stosunku molowego jonoforu i dodatków? Zadaję te pytania, gdyż absolutnie zgadzam się z Doktorantką iż odpowiedź potencjometryczna elektrod z membranami pBA-I-E, w tym jej selektywność można uznać za (cytuję) „zjawisko nietypowe”. Czy jedynie niską ruchliwością można próbować wyjaśnić takie zachowanie?. Czy badano membrany typu pBA-I-E o mniejszej zawartości dodatków? Co oznacza stwierdzenie, że dodatek (nie podano ilości) NaTFPB do membran typu pBA-Ip powoduje utratę selektywności elektrody? Co wiadomo na temat kompatybilności stosowanego jonoforu i pBA? Czy polimer IBA zawiera jakieś jonowe zanieczyszczenia?
- W rozdziale 8 przedstawiono zastosowanie AuNP modyfikowanych ditizonem jako membrany Cu^{2+} -selektywnej, w rozdz. 9 jako warstwy stałego kontaktu pokrytego membraną jonofor/NaTFPB/o-NPOE/PCW, zaś w rozdz. 10 ponownie jonoforu (ale tym razem w polimerowej membranie NaTFPB/o-NPOE/PCW) selektywnej na jony Ag^+ . Jakich wyników można oczekiwać dla Ag^+ -ISEs, w których membranę jonoselektywną stanowiłaby warstwa AuNP modyfikowana ditizonem?
- str. 139 – rysunek 74 przedstawia przebieg krzywych kalibracyjnych rejestrowanych w okresie 3 tygodni. Czy i w tym przypadku, podobnie jak na poprzednich rysunkach, krzywe były „przesuwane” by pokryły się wartości potencjału dla wybranego stężenia? Moje pytanie wynika z faktu, że na osi Y nie podano konkretnych wartości SEM, a jedynie zdefiniowano jednostkę skali.
- str. 142 – podrozdział nr 10.4 nosi tytuł „Proponowany mechanizm działania sensora”. W mojej opinii zawiera on jedynie wyjaśnienie różnic w przebiegu krzywych kalibracyjnych w zakresie wysokich stężeń jonu głównego. Doktorantka dochodzi tu do ogólnie znanego wniosku (cytuję), że „...stała trwałości kompleksu jonofor-jony Ag^+ jest wyższa niż stała trwałości kompleksu

ditizon-jony Ag^+ ". Jaki jest mechanizm działania ditizonu w membranie i czy występują jakieś różnice w porównaniu do działania klasycznego jonoforu IV dla srebra?

- str. 147 – cytuję: „ogromną zaletą związaną z zastosowaniem zaproponowanego przeze mnie rozwiązania (PCW-GNP@Dit) jest możliwość stosowania tego czujnika w próbkach o wysokim i/lub w obecności elektrolitu tła zawierającego lipofilowe aniony o znacznym stężeniu”. Proszę o podanie przykładów takich próbek/zastosowań.
- W rozdziale 9 zabrakło mi informacji na temat stabilności sensorów w czasie i odporności na przenikanie wody przez membranę PCW.

Uwaga na przyszłość – w całej pracy występuje niepoprawny zapis nazw związków chemicznych. Przykładowo: dla CuSO_4 powinno być: siarczan(VI) miedzi(II), a nie siarczan (VI) miedzi (II).

Wyniki badań będących przedmiotem dysertacji stały się podstawą 5 artykułów opublikowanych w znakomitych analitycznych czasopismach naukowych znajdujących się w bazie Journal Citation Reports (JCR) - 2 artykuły ukazały się w czasopiśmie *Analytical Chemistry* (IF₂₀₁₅ 5,886), 1 w *Analyst* (IF₂₀₁₅ 4,033) oraz 2 w *Electroanalysis* (IF₂₀₁₅ 2,471). Potwierdza to dodatkowo aktualność i atrakcyjność tematyki badań, a także ich jakość.

Dodać należy, że mgr Emilia Stelmach ma w swoim dorobku kolejne 4 publikacje w czasopismach JCR, a także jest autorką lub współautorką 3 publikacji popularno-naukowych.

Podsumowując, stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr Emilii Stelmach **spełnia z nawiązką** warunki stawiane rozprawom doktorskim przez Ustawę o stopniach naukowych i tytule naukowym w zakresie sztuki z dn. 14 marca 2003 roku (wraz z późniejszymi poprawkami) podanymi w Ustawie "Prawo o szkolnictwie wyższym" i wnioskuję do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego o dopuszczenie Doktorantki do publicznej dyskusji nad rozprawą.

Jednocześnie, biorąc pod uwagę nowatorstwo przeprowadzonych badań, ich jakość oraz efekt publikacyjny, wnioskuję o wyróżnienie pracy doktorskiej mgr Emilii Stelmach.

Z poważaniem,

