

Kraków, dn. 15.03.2021r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Natalii Festinger
pt. „Materiały węglowe w elektroanalizie”**

Recenzowana praca doktorska została wykonana pod kierunkiem prof. dr hab. Witolda Ciesielskiego i dr Sylwii Smarzewskiej jako promotora pomocniczego, w Zakładzie Analizy Instrumentalnej w Katedrze Chemii Nieorganicznej i Analitycznej na Wydziale Chemii Uniwersytetu Łódzkiego. Głównym celem przedłożonej dysertacji jest kompleksowa charakterystyka czujników wytwarzanych przez Doktorantkę z nanomateriałów węglowych i zorientowanego pirolitycznego grafitu. Ocenie poddano także możliwości ich praktycznej aplikacji w elektroanalizie substancji biologicznie czynnych, dla których zoptymalizowano warunki pomiaru i wyjaśniono mechanizmy elektrodowe. Grupa testowanych czujników to elektrody pastowe modyfikowane objętościowo domieszką płatków grafitu (GFPE) i wielowarstwowego grafenu (MLGPE), elektrody wykonane z zorientowanego grafitu pirolitycznego (HOPGE), a także komercyjne elektrody z węgla szklanego (GCE) i diamentowe elektrody domieszkowane borem (BDDE). Doktorantka wykazała się wyjątkową umiejętnością prowadzenia złożonych interdyscyplinarnych badań, co w efekcie pozwoliło na uzyskanie ważnych, z naukowego punktu widzenia, korelacji, a także merytorycznych uogólnień. Podjętą tematykę badawczą uznaję za aktualną, inspirującą i dobrze uzasadnioną. Badania te doskonale wpisują się w nowe strategie rozwoju konstrukcji współczesnych czujników elektrochemicznych i proponowanie inowacyjnych materiałów receptorowych, których rolą jest poprawa parametrów metrologicznych i użytkowych czujników.

Dysertacja Pani mgr Natalii Festinger została złożona w formie klasycznej monografii, na **194** stronach, z dołączonym wykazem stosowanych skrótów i akronimów, streszczeniem w języku polskim i angielskim oraz szczegółowym opisem dorobku naukowego. Doceniam zwięzłe i rzeczowe sformułowanie celu, zakresu i zasadności prowadzonych badań, które rozwinęto w poszczególnych rozdziałach monografii.

Materiał przedstawiony na **47** stronach części literaturowej, która obejmuje **5** rozdziałów, w tym **28** rycin i **8** tabel, w klarowny sposób wprowadza czytelnika do dziedziny eksperymentu i dowodzi zarówno spełnienie wymagań Ustawy w zakresie umiejętności rozeznania literatury i opanowania odpowiedniego zakresu wiedzy, jak również dobrze tłumaczy celowość podjętego tematu. Tym samym mgr Natalia Festinger dowiodła, że osiągnęła odpowiednio wysoki poziom wiedzy w reprezentowanej dyscyplinie nauki.

Część eksperymentalną dysertacji Doktorantka opisała na **107** stronach, w **7** rozdziałach, w których zamieściła **90** rycin i **27** tabel, kluczowych dla potwierdzenia sformułowanych opinii i wniosków. Na ich podstawie Doktorantka również trafnie wytycza kierunki dalszych badań. Nadzwyczaj bogata bibliografia obejmuje **320** prac, w tym nieliczne artykuły naukowe o znaczeniu historycznym i w przeważającej liczbie publikacje z ostatnich dwóch dekad oraz **3** linki do źródeł internetowych. Z satysfakcją stwierdzam, że Doktorantka dokonała trafnego wyboru, a dyskusja podjęta w części literaturowej dysertacji potwierdza wysokie umiejętności krytycznej analizy ogólnie dostępnej wiedzy. Dysertację zwieńcza wykaz **7** artykułów, których Doktorantka jest współautorem, opublikowanych w takich czasopismach jak *Electroanalysis* (IF_{5-Year} = 2.62, 4 prace), *Sensors* (IF_{5-Year} = 3.427, 1 praca), *Food Chemistry* (IF_{5-Year} = 6.219, 1 praca), *Turkish Journal of Chemistry* (IF_{5-Year} = 1.135, 1 praca) i jednym manuskrypcem artykułu w przygotowaniu. Co ważne, w **3** z siedmiu opublikowanych prac Doktorantka była pierwszym autorem. Pani mgr Natalia Festinger jest również współautorem **7** rozdziałów w monografiach. Równie wysoko należy ocenić osiągnięcia Doktorantki w zakresie popularyzacji własnych wyników badań o czym świadczy pokaźna liczba wygłoszonych komunikatów ustnych na konferencjach międzynarodowych (**10**) i krajowych (**5**), a także **19** prezentowanych posterów.

Należy wspomnieć, że recenzowana praca doktorska była częściowo finansowana w ramach dotacji celowej dla młodych naukowców i uczestników studiów doktoranckich w 2017 r. (Projekt: B1711100001602.02 „Woltamperometria jako wszechstronne narzędzie analityczne”) oraz w 2018 r. (Projekt: B1811100001859.02 „Innowacyjne techniki instrumentalne odpowiedzią na potrzeby współczesnej analizy chemicznej”).

Rozprawę doktorską mgr Natalii Festinger oceniam bardzo wysoko, gdyż osiągnięte rezultaty świadczą o wyjątkowej pracowitości i wnikliwości badawczej Doktorantki, nabytej umiejętności samodzielnego rozwiązywania problemów doświadczalnych, a także dużej swobodzie poruszania się w trudnych obszarach elektrochemii i elektroanalizy chemicznej. Przedłożona dokumentacja jest kompletna i nie budzi absolutnie żadnych zastrzeżeń pod względem formalnym i merytorycznym.

Znaczenie podjętej tematyki

Obserwowany w ostatnich latach gwałtowny rozwój nauk przyrodniczych pociąga za sobą intensywny rozwój analityki chemicznej, w której dominującą rolę odgrywają czułe, selektywne i dokładne metody oznaczania coraz większej liczby analitów, często występujących w śladowych ilościach, w obecności skomplikowanej matrycy. Gdy istotna jest szybkość przeprowadzenia analizy i jej niski koszt, z pominięciem wstępnego przygotowania próbki, bardzo dogodnym narzędziem spośród wielu dostępnych metod instrumentalnej analizy chemicznej są czujniki chemiczne. Wiele z tych urządzeń od lat jest stosowana rutynowo w różnych dziedzinach życia, gospodarki, rolnictwa i ochrony środowiska. Ogromny sukces komercyjny i ciągle narastające oczekiwania użytkowników sprawiają, że prace nad czujnikami należy uznać za priorytetowe. W tym kontekście, badania Pani mgr Natalii Festinger prowadzone z wykorzystaniem komercyjnych elektrod (GCE, BDDE) oraz modyfikowanych elektrod pastowych (GFPE, MLGPE) i elektrod z grafitu pirolitycznego (EPPGE, BPPGE) należy uznać za nowatorskie i dobrze wpisane w aktualny kierunek rozwoju współczesnej elektroanalizy chemicznej w spójności z ideą *zielonej chemii analitycznej* (GAC).

Osiągnięcia pracy

Opiniując osiągnięcia naukowe Pani mgr Natalii Festinger nie mam najmniejszych wątpliwości, iż przedłożona monografia, dołączone do niej artykuły oraz rozdziały w monografiach i wystąpienia konferencyjne są rezultatem dobrze zaplanowanego i konsekwentnie zrealizowanego zadania badawczego. Przystępując do recenzji poddałem ocenie zarówno stawiane hipotezy jak i zakres przeprowadzonych badań, szczegółowo przeanalizowałem uzyskane wyniki oraz sformułowane na ich podstawie wnioski. Co godne podkreślenia, Doktorantka konsekwentnie odnosi wyniki swoich badań do rezultatów prezentowanych w literaturze naukowej, dokonując przy tym szczegółowej analizy porównawczej. Takie podejście bardzo ułatwia recenzentowi ocenę wyników uzyskanych przez Autorkę w kontekście wcześniejszych i aktualnych badań prowadzonych w obszarze tematyki pracy doktorskiej.

Do najważniejszych osiągnięć mgr Natalii Festinger, które bez wątpienia stanowią elementy nowości naukowej zaliczam:

- 1) Starannie przemyślane i dobrze udokumentowane zastosowanie nanomateriałów węglowych, płatków grafitowych i wielowarstwowego grafenu, do wytwarzania kompozytowych elektrod pastowych (GFPE, MLGPE). Wyznaczenie właściwości fizykochemicznych i parametrów użytkowych tych elektrod. Podjęcie udanych prób zastosowania elektrod w analizie niektórych związków biologicznie czynnych.
- 2) Zastosowanie wysoce zorientowanego grafitu pirolitycznego (HOPG), o prostopadłym (EPPGE) i równoległym (BPPGE) ułożeniu warstw grafitowych do wytworzenia oryginalnych czujników woltamperometrycznych przeznaczonych do oznaczania związków biologicznie czynnych. Przeprowadzenie oceny właściwości fizykochemicznych i parametrów użytkowych czujników.
- 3) Opracowanie oryginalnych procedur oznaczania leków przeciwzapalnych (*acemetacyny*, *acetaminofenu*), przeciwzakrzepowych (*rywaroksabanu*, *eteksylanu dabigatranu*) i fungicydu (*mandipropamidu*) techniką woltamperometrii fali prostokątnej. Wyznaczenie parametrów walidacji i wdrożenie procedur do praktyki laboratoryjnej.
- 4) Osiągnięcie porównywalnych wartości granicy wykrywalności (LOD) i oznaczalności (LOQ) dla ww. analitów oznaczanych woltamperometrycznie, bez wstępnego przygotowania próbek, w relacji do rutynowo stosowanej w tym celu chromatografii cieczowej HPLC.
- 5) Wyjaśnienie i szczegółowe opisanie mechanizmów transportu masy i procesów elektrodowych dla modelowego układu redoks $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ oraz ww. analitów dla elektrod własnych; GFPE, MLGPE i komercyjnych elektrod; EPPGE, BPPGE, GCE i BDDE.
- 6) Konsekwentne przestrzeganie zasad *zielonej chemii* i *zielonej chemii analitycznej* (GAC).

Należy zauważyć, iż niezmiennie ważnym zagadnieniem w procesie projektowania nowych czujników, a także procedur analitycznych jest kontrola i zapewnienie jakości uzyskiwanych wyników analitycznych. W tym kontekście Doktorantka dokonała starannej walidacji czujników i procedur analitycznych z oszacowaniem niepewności pomiaru. Wyznaczone parametry walidacyjne pozwalają scharakteryzować daną procedurę oraz ocenić jej przydatność dla założonego celu.

Ocena końcowa

Analizując rezultaty badań Doktorantki, należy zauważyć duży wkład pracy własnej zarówno na etapie konsekwentnego, systematycznego prowadzenia eksperymentów jak i przetwarzania sygnałów, interpretacji danych i analizy wyników. W mojej opinii każde z tych działań należy uznać za ważny przyczynek do rozwoju współczesnej elektrochemii, w szczególności konstrukcji oryginalnych czujników i elektroanalizy chemicznej. Takie podejście do zgłębiania problemu jest cechą charakterystyczną prac doktorskich wywodzących się z kręgu łódzkiej szkoły elektrochemii, z jej mentorem Profesorem Witoldem Ciesielskim, wybitnym badaczem w dziedzinie nauk chemicznych, zwłaszcza elektrochemii i elektroanalizy chemicznej, który swoją osobą i zaangażowaniem gwarantuje najwyższy poziom pracy badawczej, a tylko ta pozwala na stawianie tak ambitnych celów jakie zadeklarowano w dysertacji.

Pani mgr Natalia Festinger jest współautorem 7 artykułów opublikowanych w prestiżowych specjalistycznych czasopismach z listy *Journal Citation Reports* (JCR). Sumaryczny IF_{5-Year} wszystkich prac to **21.261**, łączna liczba punktów MNiSW to **560**. Prace te do dnia 15.03.2021r. były cytowane **31** razy (bez autocytowań) wg bazy Scopus. Ponadto 1 praca jest w przygotowaniu lub została już złożona do druku. Wszechstronne umiejętności prezentowania i dyskusowania wyników miałem okazję śledzić w trakcie wygłaszanych przez Doktorantkę referatów między innymi na XVII Konferencji z cyklu „Elektroanaliza w teorii i praktyce” 19-20 listopada 2020 r. w Krakowie organizowanej przez Zespół Elektroanalizy Komitetu Chemii Analitycznej PAN.

Uwagi i komentarze do pracy

Rozprawa mgr Natalii Festinger jest napisana poprawnie językowo i stylistycznie, wyróżnia się estetyczną szatą graficzną. Obowiązkiem recenzenta jest wskazanie pewnych niedokładności, błędnych sformułowań, kolokwializmów i nade wszystko ocena merytoryczna, która ma wskazać pewne niejasności czy sugestie. Przedstawione poniżej uwagi są dyskusyjne i dlatego poddaje je polemice licząc na uzyskanie odpowiedzi oraz wyjaśnienie w trakcie publicznej obrony:

- 1) Pod rysunkiem 1 zamieszczono błędny komentarz, tj. „*Zależność potencjału piku od czasu ...*” jest to zależność potencjału polaryzacji elektrody roboczej.
- 2) Zachęcam Doktorantkę do używania terminów „*woltamperometria impulsowa różnicowa*” a nie „*pulsowa różnicowa*”; „*techniki impulsowe*” nie „*techniki pulsowe*”; „*modulacji impulsowej*” nie „*modulacji pulsowej*”. W technice DPV stosuje się impulsy prostokątne o czasie trwania 2-100 ms, a nie 40-60 ms, które są nakładane na schodkowo, rzadko kiedy na liniowo narastające napięcie, dzięki czemu możliwa jest pełna kompensacja prądu pojemnościowego (str. 18).
- 3) Na stronie 42 podano informację „*Charakterystyczną cechą elektrod węglowych jest ich niestabilność w środowisku niewodnym, gdzie ulegają rozkładowi.*” proszę o jej rozwinięcie.
- 4) Na stronie 42 czytamy, że „*Pasta węglowa po odpowiednim przygotowaniu powinna mieć czas na stabilizację*” podczas gdy w opisie warunków przygotowania elektrod własnych GFPE (str. 73) i MLGPE (str. 75) brak jest jakiegokolwiek wzmianki o stabilizacji pasty.

- 5) Zastanawiające są rysunki 28 i 29 oraz przypisane im komentarze. Dlaczego elektroda GFPE o średnicy 3 mm i wyznaczonej powierzchni 5.14 mm² charakteryzuje się ponad 4-krotnie większą czułością od elektrody GFPE o średnicy 6 mm i wyznaczonej powierzchni 15.78 mm². Bardzo proszę o wyjaśnienie tego fenomenu.
- 6) Opis osi odciętych „ $v^{1/2}$ ” i wskazane wartości prądów na osi rzędnych „ I_p ” na rysunku 30B nie znajdują potwierdzenia w rysunku 30A.
- 7) Podane wartości na osi odciętych „ $v^{1/2}$ ” na rysunkach 31B, 32B, 33B i 34B wymagają korekty.
- 8) Podane wartości na osi rzędnych „ I_p ” na rysunkach 34C i 48B wymagają korekty.
- 9) Jedno ze stężeń (C_{ACM}) podane pod rysunkami 36 i 38 jest błędne proszę o korektę.
- 10) Generalnie, wszystkie opisy dotyczące oznaczeń próbek rzeczywistych, zwizualizowane przykładowymi woltamogramami i krzywymi kalibracji, sprawiły mi ogromne problemy interpretacyjne, gdyż na przykład w Rozdziale 3.4 cytuję: „W przypadku badań na GCE do naczynka (z 10 mL elektrolitu podstawowego) dodawałam 20 μ L próbki leku o stężeniu $1.0 \cdot 10^{-3}$ mol·L⁻¹ i po 20 μ L roztworu wzorcowego o stężeniu $1.0 \cdot 10^{-3}$ mol·L⁻¹.” Stąd stężenie acemetacyny (ACM) w naczynku wynosi $2.0 \cdot 10^{-6}$ mol·L⁻¹, i z każdym dodatkiem wzorca ACM wzrasta o $2.0 \cdot 10^{-6}$ mol·L⁻¹, natomiast oś odciętych, dla kalibracji z rysunku 44 opisano w nanomolach. Nie ułatwia to recenzentowi weryfikacji uzyskiwanych wyników.
- 11) Na rysunku 68C opis woltamogramów wymaga korekty.
- 12) Szkoda, że w tabelach, opisach rysunków i wnioskach Doktorantka używa różnych jednostek stężenia (mol·L⁻¹, g·L⁻¹, ppm), co istotnie utrudnia porównywanie wyników.
- 13) Praktycznie wszystkie cytowane wartości współczynników kierunkowych, wyrazów wolnych oraz wartości LOD i LOQ wymagają uzgodnienia co do liczby podawanych cyfr znaczących.
- 14) Mimo zapewne skrupulatnie przeprowadzonej korekty tekstu, odnajduję szereg drobnych niezręczności (np. „określenie odwracalności i natury transportu”; „z powierzchnią odwracalną okresowo”; „przyłożeniu liniowego potencjału”; „dostrajanie jego właściwości”; „elektrod roboczych opartych na działaniu rtęci”; „zanieczyszczeń wprowadzanych do etapu drukowania”; „powodując właściwości przeciwdeszczowe”; „układ redoks transportowany”; „większy współczynnik D występował na elektrodzie BDDE”; „prawdopodobnie przepakowanie elektrody”; „reakcja elektrodowa była nieodwracalna i dyfuzyjna”, których nie zwykłem przytaczać, ale przekazuje je Autorce celem przemyślenia i wykorzystania w przyszłości.”

Reasumując, w odniesieniu do meritum pracy trudno sformułować jakiekolwiek zastrzeżenia merytoryczne. Uważam, że jej cel został w pełni zrealizowany, a postawione przez Doktorantkę tezy znalazły potwierdzenie. Sygnalizowane przeze mnie uwagi dotyczą jedynie zagadnień znikomej rangi i nie rzutują na moją bardzo wysoką ocenę. Uważam, że praca wnosi szereg nowych istotnych informacji do dziedziny zgłębianej wiedzy. Należy podkreślić, iż podjęta tematyka dotyczy trudnych i złożonych procesów elektrodowych, których interpretacja wymaga zarówno bogatego zaplecza badawczego jak i dobrze ugruntowanej wiedzy i doświadczenia w projektowaniu eksperymentów.

Wniosek końcowy

W mojej ocenie przedłożona rozprawa to oryginalny i istotny przyczynek do rozwiązania kluczowego problemu badawczego za jaki należy uznać poszukiwanie nowych materiałów elektrodowych i receptorowych do budowy czujników elektrochemicznych o wysokiej jakości. Doktorantka udowodniła, iż posiada szeroką interdyscyplinarną wiedzę w reprezentowanej dyscyplinie, opanowała trudny warsztat badawczy i ma wysokie umiejętności prowadzenia pracy naukowej. Dlatego z pełnym przekonaniem stwierdzam, że rozprawa mgr Natalii Festinger pt. „Materiały węglowe w elektroanalizie” **spełnia wszystkie wymagania odpowiednich przepisów prawnych i zwyczajowych stawianych pracom doktorskim i wnioskuję do Rady Dyscypliny Naukowej Wydziału Chemii Uniwersytetu Łódzkiego o dopuszczenie mgr Natalii Festinger do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

Biorąc pod uwagę innowacyjne znaczenie podjętej tematyki, zakres przedsięwziętych badań, ich interdyscyplinarność i oryginalność, którą wyraża współautorstwo 7 opublikowanych artykułów w prestiżowych czasopismach naukowych o wysokim współczynniku oddziaływania IF, współautorstwo 7 rozdziałów w monografiach, a także ich wysoki potencjał naukowy i aplikacyjny, przedkładam Radzie Dyscypliny Naukowej Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego **wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr Natalii Festinger.**

