



Prof. dr hab. Maria Grzeszczuk
Wydział Chemii
Uniwersytet Wrocławski

Wrocław, 12 grudnia 2016

Recenzja pracy doktorskiej mgr Ewy Jaworskiej pt.

„Wykorzystanie nanostrukturalnych materiałów węglowych w czujnikach potencjometrycznych”

Mgr Ewa Jaworska wykonała przedłożoną do oceny pracę doktorską w Pracowni Teoretycznych Podstaw Chemii Analitycznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego pod kierunkiem promotora prof. dr hab. Agaty Michalskiej, we współpracy z prof. dr hab. Krzysztofem Maksymiukiem. Zadania badawcze realizowane przez doktorantkę stanowiły części projektów finansowanych przez Narodowe Centrum Nauki, Fundację na Rzecz Nauki Polskiej, Fundusz Rozwoju Regionalnego Unii Europejskiej, a także współpracy z Instytutem Nanoelektroniki Uniwersytetu Technicznego w Monachium. Publikacje wchodzące w skład rozprawy doktorskiej ukazały się w renomowanych czasopismach naukowych: *Analyst* (3), *Talanta* (1) i *Electroanalysis* (1). Dodatkowo, na dorobek publikacyjny doktorantki składa się jeszcze 9 artykułów, które wymieniła jako „pozostałe publikacje”, a które dotyczą podobnej tematyki.

Rozprawa doktorska mgr Ewy Jaworskiej została spisana na 211 stronach i zawiera 205 pozycji spisu literatury. Blisko połowę jej tekstu stanowi bardzo wartościowy przegląd literaturowy dotyczący właściwości czujników potencjometrycznych, a zwłaszcza ich parametrów analitycznych i użytkowych, takich jak selektywność, granica wykrywalności, zakres liniowości i czas odpowiedzi. Membranowa elektroda jonoselektywna to konstrukcja warstwowa, której zasadniczymi częściami są membrana jonoselektywna i warstwa przetwornika jonowo-elektronowego. Składy chemiczne i struktura obu tych warstw określają właściwości czujnika. Autorka opisuje elektrody jonoselektywne z ciekłym roztworem wewnętrznym, elektrody bezpośredniego kontaktu membrany z elektrodą podłoża, elektrody z warstwą hydrożelu, a przede wszystkim elektrody z tzw. stałym kontaktem. Te ostatnie stały się obiektem jej badań własnych w ramach pracy doktorskiej. Warstwę przetwornikową stanowią w tym przypadku materiały węglowe: polimery przewodzące, nanorurki węglowe, zredukowany tlenek grafenu, czerń węglowa

oraz mezoporowate i makroporowate struktury węglowe. Innymi rozwiązaniami konstrukcyjnymi elektrod jonoselektywnych są tzw. elektrody typu pojedynczej fazy/warstwy, elektrody sitodrukowane, elektrody wykorzystujące podłoże plastikowe, papierowe i wiele innych. Tego typu realizacje czujników potencjometrycznych, także jednorazowego użytku, zostały zebrane i przedyskutowane przez doktorantkę z punktu widzenia parametrów analitycznych i użytkowych. Ta część rozprawy stanowi doskonałą bazę do odniesień dla wyników badań własnych, przedstawionych w części eksperymentalnej rozprawy. W opisie teoretycznym Autorka nie ustrzegła się niedopowiedzeń czy też błędów, jak np. braku definicji potencjału elektrycznego jako potencjału Galwaniego fazy (ϕ), czy w równaniu Hendersona przypisując symbol z_i ładunkowi jonu a nie jego liczbie ładunkowej. Innym niewyjaśnionym jasno problemem w opisie potencjału membranowych elektrod jonoselektywnych jest znaczenie potencjału E_i^0 ($i = \text{jon}$) w równaniu typu Nernsta (równ. 6 i 7) sumującego, jak pisze „wszystkie składowe potencjały, które nie są zależne od składu i stężenia próbki”, nazywanego niekiedy, przy spełnieniu szeregu warunków, potencjałem standardowym ISE. Czy nie byłoby lepiej oznaczać ten parametr symbolem $E_{0,i}$ (lub jako „const.”) dla odróżnienia od potencjału standardowego elektrod $E^0_{\text{Ox/Red}}$? W wyrażeniach na potencjometryczny współczynnik selektywności uwidocznione są zazwyczaj interferencje jonów tego samego rodzaju (znaku) ładunku co jon główny. Czy obserwuje się interferencje jonów przeciwnego znaku, które przecież zawsze są składnikami analizowanej próbki? I jeszcze jedno pytanie: od czego zależy szybkość odpowiedzi potencjometrycznej ISE oraz czy obserwowano polepszenie tego parametru użytkowego po zastosowaniu badanych materiałów membran i/lub przetworników? Materiały stosowane do budowy ISE, opisane w części literaturowej, wskazują na ich, często znaczący, wpływ na charakterystykę czujników. Najbardziej wpływają na granicę wykrywalności. Stwierdzono, że współczynniki selektywności i zakres liniowości były podobne dla takiego samego rodzaju membrany.

Doktorantka przeprowadziła badania eksperymentalne elektrod jonoselektywnych otrzymanych na podłożu z węgla szklanego z wykorzystaniem: 1) tlenku grafenu jako głównego składnika membrany lub warstwy przetwornikowej, 2) nanorurek węglowych w warstwie przetwornikowej z wpływem surfaktantów lub pary redoks. Badala także jednorazowe jonoselektywne czujniki potencjometryczne, w których wykorzystano 1) wielościennie nanorurki węglowe modyfikowane parą redoks jako warstwę przetwornikową i wyprowadzenie elektryczne, osadzone na podłożu papierowym, 2) nanorurki węglowe lub zredukowany grafen jako warstwy przetwornikowe, osadzone na podłożu plastikowym oraz 3) nanorurki węglowe jako warstwę

przetwornikową i wyprowadzenie elektryczne, napyłane na nieprzewodzące podłoże. Zastosowanie różnych materiałów nanostrukturalnych i modyfikacji chemicznych w różnych konstrukcjach potencjometrycznych czujników jonoselektywnych powinno wiązać się, zdaniem Autorki, z perspektywą wytwarzania serii elektrod membranowych niewymagających kalibracji, tzn. charakteryzujących się stałą wartością E^0_i . Obiecujący w tym względzie wynik otrzymała dzięki wykorzystaniu w warstwie przetwornikowej czujnika membranowego jonów K^+ układu równomolowej „mieszanej” pary redoks metaloporfiryna/metalokorola zawierającej, odpowiednio, jony $Co(II)$ i $Co(III)$; niestety bez podania przyczyn takiego wyboru. Stwierdziła, że wzrost stężenia pary redoks w warstwie przetwornikowej nanorurek węglowych wpływał na uzyskaną granicę wykrywalności i poprawę niektórych współczynników selektywności. Ponadto, warstwy przetwornikowe o różnych stężeniach pary redoks charakteryzowały się zbliżonymi wartościami E^0_i ($505 \pm 3mV$). Brakuje analizy przyczyn polepszenia parametrów analitycznych, np. przez wykorzystanie ilościowej analizy widm impedancyjnych (Rys.86), choć wzmiankowano np., że aby osiągnąć niskie granice wykrywalności należy zwiększać pojemności redoks warstwy przetwornikowej i „zablokować” transport jonów na granicy faz membrana/warstwa przetwornikowa.

Podstawowymi metodami badań eksperymentalnych były potencjometria i elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna. Choć nie mam zastrzeżeń do przeprowadzonych analiz potencjometrycznych, to niedosytem napawa mnie wykorzystanie zarejestrowanych widm impedancji do ilościowego określenia wpływu badanych czynników chemicznych i fizycznych na mechanizmy uzyskiwania pożądaných parametrów analitycznych. Autorka nie przedstawiła tej metody w części literaturowej w sposób adekwatny do jej wykorzystania w badaniach eksperymentalnych. Dane impedancyjne przedstawia w dwóch formatach: Bodego i Nyquista. Ten pierwszy nie jest poprawnie i/lub w ogóle zdefiniowany (odpowiednio, Z i kąt fazowy na wykresach Bodego). W reprezentacji Nyquista oczekuje się oznaczenia częstotliwości wybranych (charakterystycznych) punktów widma i przynajmniej próby przypisania obserwowanych charakterystyk do faz czy granic faz, innych niż faza membrany. Wysokoczęstotliwościowe „półkole” uwidoczniane na płaszczyźnie zespolonej impedancji określano jako „związane z opornością membrany PCW” (str.104). Jednocześnie zmiany tej oporności przedstawiono jako wynik zmniejszenia oporności przeniesienia ładunku i zwiększenia pojemności związanej z warstwą przetwornikową. Przedstawione podstawowe elektryczne obwody zastępcze (Rys.56) nie wystarczają do analizy widm impedancji zarejestrowanych dla badanych czujników.

Oczekiwałabym szerszego omówienia tego problemu; także porównania dwóch stosowanych reprezentacji widm impedancji z punktu widzenia łatwości odczytywania zasobu informacji na temat właściwości elektrycznych czujnika.

Z obowiązku recenzenta muszę także zaznaczyć, że rozprawa doktorska nie została poddana starannej korekcie edytorskiej. Choć forma graficzna rozprawy prezentuje się doskonale, to jej tekst nie zawsze jest poprawny językowo. Wydaje się, że przynajmniej niektóre fragmenty tekstu nie zostały sprawdzone i skorygowane w tym zakresie.

Biorąc pod uwagę tematykę i zakres przeprowadzonych badań z całym przekonaniem stwierdzam, że niewątpliwym osiągnięciem naukowym pracy doktorskiej mgr Ewy Jaworskiej jest wyznaczenie parametrów analitycznych i użytkowych szeregu nowych czujników potencjometrycznych, głównie na jon główny K^+ , ale też na Cl^- i Zn^{2+} , w zależności od składu i nanostruktury użytych materiałów chemicznych warstwy przetwornikowej i membrany, materiału podłoża, konstrukcji czujnika i metody jej wykonania.

Stwierdzam zatem, że praca doktorska mgr Ewy Jaworskiej spełnia warunki, jakie stawia Ustawodawca pracom doktorskim (zgodnie z art. 31 ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki, z dnia 14 marca 2003, Dz. U. 2003, nr 65, poz. 595, z późniejszymi zmianami) i wnoszę do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego o dopuszczenie Autorki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Maria Guelmanh