



dr hab. Barbara Pałys, prof. U.W

Warszawa, 05-10-2016

Pracownia Elektrochemii

Zakład Chemii Fizycznej

**Recenzja rozprawy doktorskiej pani magister Emilii Stelmach zatytułowanej**  
***Wykorzystanie elementów mikro- i nanostrukturalnych w wybranych***  
***elektrochemicznych i fluorometrycznych czujnikach jonowych***

Praca doktorska została wykonana pod kierunkiem prof. dr hab. Agaty Michalskiej - Maksymiuk w Pracowni Teoretycznych podstaw Chemii Analitycznej w Zakładzie Chemii Nieorganicznej i Analitycznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego.

Tematyka pracy obejmuje elektrochemiczne i optyczne sensory czułe na kationy miedzi, srebra i cynku ze szczególnym uwzględnieniem wpływu procesów dyfuzji i transportu przez granicę faz na parametry analityczne. Autorka stawia sobie za cel między innymi wykorzystanie ograniczeń w procesie transportu do poprawy działania czujników optycznych oraz zaproponowanie nowych warstw receptorowych wolnych od typowych ograniczeń w procesie transportu. Tematyka ta jest rozwijana od kilku lat w zespole kierowanym przez profesor Agatę Michalską – Maksymiuk.

Rozprawa została podzielona tradycyjnie na część literaturową i doświadczalną, która zawiera opis stosowanych technik pomiarowych oraz wyniki własne autorki. Cel pracy jest sformułowany po przeglądzie literatury, co jest racjonalne, biorąc pod uwagę fakt, że autorka omawiała szczegółowo czynniki wpływające na parametry analityczne sensorów na podstawie literatury. Wyjaśnienia te były niezbędne do sformułowania celu pracy. Pod względem formalnym przedstawiona do recenzji praca doktorska jest przejrzysta. Rozprawa jest bardzo staranna pod względem edytorskim. W zasadzie nie występują w niej pomyłki językowe. Na uznanie zasługuje również oprawa graficzna z bardzo przemyślanymi i czytelnymi rysunkami.

Część literaturowa stanowi około połowy rozprawy. Przegląd literatury jest dość obszerny. Autorka odwołuje się do 172 prac naukowych. W krótkim wstępie autorka podkreśla znaczenie procesów transportu w konstrukcji sensorów. Po czym autorka przechodzi do kolejnego krótkiego wprowadzenia do lipofilowych faz receptorowych w rozdziale drugim. Opis ten jest bardzo ogólny, przez co jego sens jest mało niezrozumiały. Moim zdaniem rozdział drugi zyskałby na klarowności, gdyby został przeniesiony do miejsca po rozdziale opisującym elektrody jonoselektywne, gdzie znajduje się obszerny opis membran (podrozdział 3.1.1.).



Dalsze trzy rozdziały są obszerne i opisują kolejno: elektrody jonoselektywne, czujniki optyczne oraz znaczenie dyfuzji jonów w roztworach i fazach receptorowych na parametry analityczne czujników elektrochemicznych i optycznych. Zaletą rozdziałów trzeciego i czwartego jest bardzo dobry opis poszczególnych elementów czujników i omówienie wpływu różnych konstrukcji czujników na ich parametry analityczne. Autorka opisuje między innymi różne sposoby wpływania na limit detekcji takie jak: mieszanie roztworu, zmniejszenie stężenia w roztworze wewnętrznym, grubość membrany i zastosowanie plastyfikatora.

Można było się spodziewać nieco szerszego omówienia tytułowych „materiałów mikro i nanostrukturalnych” w części literaturowej, ponieważ zastosowanie układów nanostrukturalnych znalazło się w tytule rozprawy. Ogranicza się on jednak tylko do przykładu zastosowania zredukowanego tlenku grafenu modyfikowanego ligandem kompleksującym – na stronie 24 oraz krótkiej wzmianki na stronie 38, dotyczącej rozwiniętej powierzchni nanostruktur i ich właściwościach elektrokatalitycznych. Znaczenie nanostruktur jest omówione lepiej w rozdziale poświęconym czujnikom optycznym.

Część eksperymentalną pracy rozpoczyna opis technik pomiarowych stosowanych przez doktorantkę, który w mojej ocenie jest odpowiedni do zakresu przedstawionych w rozprawie wyników. Następnie autorka bardzo szczegółowo opisuje procedury eksperymentalne oraz sposoby przygotowania i kondycjonowanie elektrod oraz mikrosfer poliakrylanowych do czujników optycznych.

Rozdział siódmy rozprawy rozpoczyna opis wyników własnych autorki. Przedstawione są w nim wyniki dla elektrod jonoselektywnych z tradycyjną (nie nanostrukturalną) membraną z poli(akrylanu n-butylu). Membrany różnią się zawartością jonoforu oraz plastyfikatora. Do najciekawszych obserwacji należy fakt, że niektóre membrany wykazują większą selektywność na jony  $K^+$  i  $Na^+$  niż na jony  $Cu^{2+}$ , do których zostały zaprojektowana. Membrany bez jonoforu charakteryzują się lepszą selektywnością, co ilustruje Tabela 4.

Doktorantka badała za pomocą spektroskopii impedancyjnej współczynniki dyfuzji. Okazało się, że współczynnik dyfuzji dla jonów  $Na^+$  jest znacznie większy niż dla jonów  $Cu^{2+}$ , co tłumaczy słabą selektywność względem jonów  $Cu^{2+}$ . Interpretacja autorki jest zgodna z wcześniejszymi publikacjami Hulanickiego i Lewenstama, według których współczynnik selektywności jest proporcjonalny do ilorazu współczynników dyfuzji. W celu potwierdzenia tego rodzaju interpretacji autorka rozprawy badała zawartość jonów  $Cu^{2+}$  i  $Na^+$  w membranie za pomocą LA ICP MS. Wykazała, że jony  $Cu^{2+}$  znajdują się tylko w powierzchniowej warstwie w przeciwieństwie do jonów  $Na^+$ , co potwierdziło jej przypuszczenia. Przedstawiony w rozdziale 7 opis wpływu jonoforu, kondycjonowania w roztworze jonu oznaczanego i w roztworze interferenta jest bardzo cenny z punktu widzenia projektowania nowych czujników.



Do dyskusji pozostaje jedynie kwestia, jaka jest zdaniem doktorantki przyczyna tak dużych różnic współczynników dyfuzji w membranie pomiędzy jonami miedziowymi, a sodowymi.

Wyniki zaprezentowane w rozdziale siódmym pokazują, że ograniczeniem czujników opartych na membranach poliakrylanowych jest bardzo powolna dyfuzja jonów w membranie. Bardzo ciekawym pomysłem pokonania tego rodzaju ograniczeń w dyfuzji jonów  $\text{Cu}^{2+}$  jest stworzenie nowej membrany złożonej z nanocząstek złota stabilizowanych ligandem kompleksującym jony  $\text{Cu}^{2+}$  - ditizonem. Badania tego rodzaju membran przedstawia rozdział ósmy. Dla nanocząstek złota stabilizowanych mieszanymi ligandami – tiobutyłowymi i ditizonem autorka otrzymała świetną selektywność na jony  $\text{Cu}^{2+}$  względem jonów metali lekkich –  $\text{Na}^+$  i  $\text{K}^+$ , a także względem niektórych jonów metali ciężkich, na przykład względem jonów  $\text{Zn}^{2+}$ . Nieco dziwi, że wyznaczone współczynniki selektywności są porównywane na stronie 117 z membranami PCW zamiast z wynikami dla membran poliakrylanowych przedstawionymi w Tabeli 4.

Podobnie jak dla poliakrylanowych membran autorka badała dyfuzję jonów  $\text{Cu}^{2+}$  w membranie za pomocą LA ICPMS. Wyniki przedstawia Rysunek 62. Jak można zauważyć, dyfuzja jonów  $\text{Cu}^{2+}$  w warstwie nanocząstek jest znacznie ułatwiona. Jony  $\text{Cu}^{2+}$  dyfundują w głąb warstwy w przeciwieństwie do przedstawionej w rozdziale siódmym dyfuzji w membranach poliakrylanowych, co potwierdza przypuszczenia autorki. Lepsza selektywność warstw nanocząstek w porównaniu do membran poliakrylanowych jest zatem tłumaczona przez ułatwioną dyfuzję jonów. Jednak wpływ na lepszą selektywność tych warstw może mieć także względnie większa ilość centrów kompleksujących jony  $\text{Cu}^{2+}$  w membranie. Centrami tymi są ligandy ditizonowe. Mam nadzieję, że w czasie obrony doktorantka skomentuje taką możliwość.

Membrany z nanocząstek były także charakteryzowane za pomocą woltamperometrii cyklicznej. Rysunek 64 przedstawia woltamperogramy dla nanocząstek stabilizowanych ditizonem i butylotiolem, dla nanocząstek stabilizowanych tylko butylotiolem oraz dla niemodyfikowanej elektrody z węgla szklanego. Wyniki dla nanocząstek bez ditizonu bardzo różnią się od pozostałych dwóch powierzchni. Natomiast krzywa dla nanocząstek z ditizonem przypomina w znacznym stopniu woltamperogram czystej powierzchni węgla szklanego. Interpretacja tych różnic (na stronie 121) jest moim zdaniem niejasna. Zastanawia zwłaszcza, czy badana była grubość membran z nanocząstek oraz ich trwałość w roztworze. Mimo powyższych drobnych wątpliwości uważam, że zaproponowane czujniki z membran złożonych z nanocząstek stabilizowanych ditizonem są bardzo interesujące. Charakteryzują się dużą czułością na jony  $\text{Cu}^{2+}$  i bardzo dobrą selektywnością w obecności jonów metali alkalicznych.

Ponieważ, jak pokazały zaprezentowane wyniki, nanocząstki modyfikowane ditizonem kompleksują jony  $\text{Cu}^{2+}$ , autorka zastosowała je także jako stały kontakt w elektrodach z



membranami z polichlorku winylu z typowym jonoforem. Zależności potencjału elektrody od logarytmu stężenia  $\text{Cu}^{2+}$  wykazywały nachylenia ponadnernstowskie, co świadczy o wiązaniu jonów  $\text{Cu}^{2+}$  w warstwie stałego kontaktu. Elektrody zaproponowane przez doktorantkę charakteryzowały się bardzo niskim limitem detekcji.

Ponieważ nanocząstki złota stabilizowane ditizonem sprawdziły się zarówno jako receptory jak i jako stały kontakt w czujnikach na jony  $\text{Cu}^{2+}$ , sprawdzenie ich w czujnikach na jony  $\text{Ag}^+$ , są naturalnym pomysłem, który autorka przedstawia w rozdziale 10. Nachylenia zależności potencjału od stężenia dla czujników z tradycyjnymi jonoforami są mniejsze niż nernstowskie w zakresie dużych stężeń, co pokazują między innymi wyniki doktorantki. Zastosowanie nanocząstek pozwoliło na otrzymanie nernstowskich zależności aż do stężenia  $10^{-1}$  mol/dm<sup>3</sup>. Nanocząstki wykazywały również bardzo dobre wartości współczynników selektywności. Czujniki na jony  $\text{Ag}^+$  charakteryzowały się bardzo dobrą odtwarzalnością sygnału, co doktorantka wykazała prowadząc systematyczne pomiary potencjometryczne przez trzy tygodnie. Chciałabym podkreślić, że również inne eksperymenty opisane w rozprawie wymagały dużej systematyczności i wytrwałości.

Rozdział 10.4 przedstawia bardzo interesujące wytłumaczenie przyczyn różnic w przebiegach krzywych kalibracyjnych dla czujników  $\text{Ag}^+$  z tradycyjnym jonoforem i z nanocząstkami złota. Autorka rozważa w nim różnice w wartościach stałych kompleksowania dla obu układów. Wnioski są moim zdaniem słuszne. Zastawiające jest jednak, czy zdaniem autorki jest możliwa reakcja redoks pomiędzy jonami srebra, a membraną. Jak sama zauważa na stronie 143 dla membrany zawierającej jonofor srebrowy obserwuje się zawsze wyższe wartości potencjałów dla poszczególnych stężeń jonów  $\text{Ag}^+$ . Czy ewentualna reakcja redoks mogłaby mieć wpływ na kształt krzywych kalibracyjnych – na przykład powodując osadzanie się metalicznego srebra przy wyższych stężeniach  $\text{Ag}^+$ ?

Ostatni z eksperymentalnych rozdziałów pracy opisuje mikrosfery poliakrylanowe zawierające chromofor: 1-(2-pirydyłazo)-2-naftol (PAN) czuły na jony  $\text{Zn}^{2+}$  i fluorofor: piren. W nieobecności jonów  $\text{Zn}^{2+}$  chromofor absorbuje światło emitowane przez piren. W miarę wzrostu stężenia  $\text{Zn}^{2+}$  fluorescencja wzrasta. Według mojej wiedzy tego rodzaju połączenie zjawiska absorpcji i fluorescencji w konstrukcji czujnika jest nowym pomysłem, który otwiera możliwości opracowania wielu nowych metod oznaczania metali ciężkich. Podobnie jak w poprzednich rozdziałach doktorantka przeprowadziła staranną charakterystykę mikrosfer oraz badania ich odpowiedzi przy różnym stężeniu jonów  $\text{Zn}^{2+}$ . Przeprowadziła także próbę optymalizacji względnej ilości PAN i pirenu w mikrosferach. Wyniki tej próby ilustruje rysunek 98. Jak można zauważyć zwiększenie względnej ilości pirenu poprawia parametry analityczne. Zastanawia, czy nie można było zastosować jeszcze większego stężenia pirenu, na przykład w stosunku molowym do PAN 2:1?



Podsumowując część eksperymentalną pracy stwierdzam, że doktorantka przekonująco wykazała, że zastosowanie nanocząstek złota modyfikowanych ditizonem jako warstw receptorowych poprawia trwałość i selektywność na jony  $\text{Cu}^{2+}$  - w porównaniu do tradycyjnych membran. Bardzo dobrą selektywność uzyskała także stosując nanocząstki modyfikowane ditizonem jako warstwę przetwornikową. W przypadku czujnika na jony  $\text{Ag}^+$  zastosowanie nanocząstek złota pozwoliło rozszerzyć zakres liniowej odpowiedzi czujnika. Zaproponowała ponadto nowy rodzaj czujnika absorpcyjno-fluorymetrycznego na jony  $\text{Zn}^{2+}$ , dającego liniową odpowiedź w zakresie stężeń od  $10^{-7}$  do  $10^{-1}$  mol/dm<sup>3</sup>. W mojej opinii zakres przeprowadzonych badań oraz ich wyniki wyróżniają się na tle prac o podobnej tematyce. Pytania zawarte w niniejszej recenzji wynikają z zaciekawienia tematem badań i nie są krytyczne wobec prezentowanej rozprawy.

Część eksperymentalna pracy została opublikowana w pięciu artykułach w prestiżowych czasopismach analitycznych – między innymi w *Analytical Chemistry*. Praca doktorantki została już zatem pozytywnie oceniona przez wielu recenzentów. Doktorantka jest także współautorem czterech prac, które nie zostały ujęte w rozprawie oraz kilku prac popularnonaukowych. Prace pani Stelmach były cytowane już 34 razy (bez autocytowań). Dane pochodzą z bazy Web of Science, Thomson Reuters. Liczba cytowań co świadczy o uznaniu międzynarodowego środowiska naukowego.

Biorąc pod uwagę bardzo dobre wyniki, zakres pracy, formę prezentacji oraz dorobek publikacyjny doktorantki stwierdzam, że recenzowana rozprawa spełnia zawiązanie wymagania odnośnie prac doktorskich, które są określone w art. 13 Ustawy z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym (Dz. U. Nr 65/2003 poz. 595), dlatego wnoszę o dopuszczenie magister Emilii Stelmach do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Wnioskuje również o wyróżnienie jej rozprawy doktorskiej.

Barbara Pałys