



UNIwersytet
Warszawski

Wydział Chemii



Dr hab. Marcin Karbarz

Warszawa, 25.05.2021 r.

**Recenzja Rozprawy doktorskiej mgr Marty Adrianny Podrażki zatytułowanej
“Novel systems for ion-transfer studies”**

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr Marty Adrianny Podrażki pt. “Novel systems for ion-transfer studies” wykonana została pod kierunkiem dr. hab. Martina Jönssona-Niedziółki jako promotora oraz dr inż. Emilii Witkowskiej Nery jako promotora pomocniczego w Instytucie Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk w Warszawie.

Przedmiotem zainteresowań Autorki jest proces przeniesienia jonów między dwoma niemieszającymi się cieczami oraz jego praktyczne wykorzystanie do bezpośredniego wykrywania jonów. Zjawisko to ma istotne znaczenie w przyrodzie ożywionej; np. odgrywa kluczową rolę przy wymianie substancji jonowych pomiędzy komórką a jej otoczeniem poprzez błony lipidowe. Jest także wykorzystywane przez człowieka np. w procesach ekstrakcji. Intensywny rozwój badań elektrochemicznych związanych z elektrochemiczną kontrolą procesu przeniesienia jonów przez granicę ciecz/ciecz nastąpił stosunkowo niedawno; przypada na ostatnie dwie dekady. Brak szerszego rozpowszechnienia wykorzystania elektrochemii na granicy faz ciecz/ciecz Autorka dopatruje w fakcie, że tradycyjne zestawy elektrochemiczne do badania tego typu procesów nie są łatwe w obsłudze i wymagają znacznego doświadczenia. Jednym z kluczowych problemów jest niewystarczająca mechaniczna stabilność granicy faz ciecz/ciecz, która jest bardzo istotna z punktu widzenia powtarzalności i wiarygodności pomiarów. Doktorantka stawia sobie za cel opracowanie nowych, tanich i nieskomplikowanych w obsłudze układów 3- i 4-elektrodowych do pomiarów elektrochemicznych na granicy faz ciecz/ciecz. Nowatorskim i ciekawym zaproponowanym rozwiązaniem jest zastosowanie papieru, jako matrycy celulozowej zdolnej do unieruchomienia w swojej strukturze zarówno fazy wodnej jak i rozpuszczalników nieorganicznych. Papierowa matryca ma na celu zwiększenie stabilności mechanicznej granicy faz i tym samym powtarzalności wyników. Dodatkowo okazało się, że obecne w matrycy celulozowej jony sodowe umożliwiają prowadzenie pomiarów elektrochemicznych bez dodatku elektrolitu podstawowego. Innym nowym podejściem zaproponowanym przez Autorkę jest żelowanie fazy organicznej.

Przedstawiona do recenzji rozprawa została napisana w języku angielskim i zawarta jest na 121 stronach. Rozprawa rozpoczyna się od streszczenia w języku angielskim i polskim. W tej części Autorka przedstawiła także dobrze sformułowany cel pracy. Następnie przedstawiony jest spis stosowanych skrótów. W pierwszym rozdziale liczącym 31 stron, mgr. Podrażka przedstawiła zwięzły i rzeczowy opis zagadnień, które stanowią podstawę działań podejmowanych w części eksperymentalnej. W kolejnych trzech rozdziałach Autorka opisuje badania własne. Rozdziały te mają strukturę typową dla publikacji naukowych, tj. składają się

z wprowadzenia, w którym przedstawiony jest podejmowany problem naukowy oraz przegląd literatury, następnie jest sekcja dotycząca materiałów i metod, i następuje prezentacja wyników z dyskusją, konkluzjami i spisem pozycji literaturowych. Umieszczenie odnośników literaturowych po każdym z rozdziałów stanowiło pewną niedogodność w trakcie czytania pracy. W rozdziale 5 zatytułowanym „Konkluzje” Autorka przybliżyła główny cel pracy oraz przesłanki, którymi się kierowała podejmując opisane zagadnienia. Kolejną część tego rozdziału to sumaryczne streszczenie rozdziałów opisujących badania własne. Wnioski właściwe pojawiają się pod koniec tego rozdziału; tu Doktorantka podkreśla, że udało się jej otrzymać trzy nowe układy do badania transportu jonów przez granicę faz ciecz/ciecz. Układy te charakteryzującą się stabilną mechanicznie granicą faz, co zapewniło dobrą odtwarzalność pomiarów, oraz cechującą się łatwą obsługą. W ostatnim rozdziale Autorka wskazuje, które z zagadnień pojętych w rozprawie wydają się najbardziej perspektywiczne i zasługują na dalszy rozwój.

Rozdział pierwszy zatytułowany jest „Elektrochemia na granicy faz ciecz/ciecz”. Zaczyna się on od rysu historycznego, następnie opisane są teorie dotyczące opisu struktury granicy faz ciecz/ciecz. Kolejne podrozdziały opisują teorię elektrochemii na granicy faz ciecz/ciecz oraz aspekty związane z wpływem właściwości i zawartości elektrolitów w każdej z faz na polaryzowalność czy też niepolaryzowalność takiego układu. Następnie Autorka opisała możliwość transferu ładunku wywołanego zewnętrznym polaryzowaniem granicy faz ciecz/ciecz dla układów polaryzowalnych jak i niepolaryzowanych oraz wpływ zastosowania jonoforu na ten proces. Następnie opisana została możliwość indukowania przepływu jonów przez granice faz poprzez wywołanie reakcji elektrochemicznej w jednej z faz. Przepływ ładunku w takim układzie może zostać także wywołany poprzez zastosowanie odpowiednio dobranych układów redoks, które mogą reagować ze sobą na granicy faz według heterogenicznego lub homogenicznego mechanizmu, co Doktorantka przedstawiła na Rysunku 1.7. W przedostatnim podrozdziale przedstawiony został opis układów elektrochemicznych wykorzystywanych do badania transferu jonów przez granicę faz ciecz/ciecz. Opisana została zasada działania oraz wady i zalety układu 4-elektrodowego oraz 3-elektrodowego w wariacie gdy elektroda pracująca ma kontakt z fazą wodną i organiczną oraz gdy elektroda pracująca jest całkowicie pokryta cienkim filmem organicznym. Rozdział ten jest zakończony opisem możliwych praktycznych zastosowań elektrochemii na granicy faz ciecz/ciecz oraz spisem literaturowym zawierającym 138 pozycji.

Uważam, że rozdział ten jest bardzo dobrze napisany i Autorka odniosła się w sposób nie budzący wątpliwości do najważniejszych zagadnień literaturowych, niezbędnych do wprowadzenia czytelnika do dalszej części rozprawy doktorskiej – badań własnych.

W kolejnych trzech rozdziałach Autorka opisuje badania własne. W pierwszym z nich Doktorantka przedstawia konstrukcję nowego układu pomiarowego zbudowanego z dwóch kawałków papieru, z których jeden jest nasączony fazą organiczną zawierającą elektroaktywny próbnik – dekametyloferrocen a drugi jest rezerwuarem roztworu wodnego zawierającego badane sole nieorganiczne, oraz odpowiednio rozmieszczonych elektrod: pracującej, pomocniczej i odniesienia. Pierwszym celem jak postawiła sobie Autorka była weryfikacja prawidłowości działania zaprojektowanego i skonstruowanego układu pomiarowego. Dokonuje tego m.in. poprzez przeprowadzenie eksperymentów z wybranymi anionami nieorganicznymi i analizą potencjałów pików otrzymanych metodą DPV. Otrzymane rezultaty są zgodne z przesłankami teoretycznymi oraz danymi literaturowymi. Właściwym celem tej

części badań było zweryfikowanie użyteczności skonstruowanego układu pomiarowego do jednoczesnej detekcji kilku anionów w wodnej próbce. Doktorantka przeprowadziła serię eksperymentów dla mieszanin binarnych zawierających aniony wyraźnie różniące się lipofilowością: ClO_4^- i NO_3^- . Otrzymane wyniki wskazują, że takie rozróżnienie jest możliwe tylko wtedy gdy stężenie badanych anionów jest wyraźnie mniejsze od stężenia próbnika elektroaktywnego w fazie organicznej. Wniosek ten został także potwierdzony przeprowadzoną symulacją komputerową. Doktorantka podjęła się także próby praktycznego wykorzystania skonstruowanego układu do analizy rzeczywistych próbek wody. Otrzymane wyniki jednak świadczą, że bez dalszej optymalizacji układu nie jest możliwe rozróżnianie składników w poszczególnych próbkach i tym samym ich klasyfikacji. W opisie tych wyników w moim odczuciu brakuje głębszej analizy przedstawionych danych przy użyciu metody Analizy Głównych Składowych (rysunek 2.6 B). Dodatkowo ciekawa byłaby próba analizy otrzymanych wyników z punktu widzenia określenia rodzaju anionu, który w głównej mierze determinuje położenie pików. W części eksperymentalnej Autorka informuje, że jedną z dwóch metod elektrochemicznych jakie stosowała jest woltamperometria cykliczna. Jednak w tym rozdziale nie została przedstawiona żadna krzywa zarejestrowana tą metodą.

Kolejny rozdział mgr. Marta Podrażka rozpoczyna od kilkustronicowego wprowadzenia w zagadnienia związane z rolą jonoforów w otrzymywaniu jonoselektywnych elektrod oraz metodami badania transportu jonów poprzez granicę faz z wykorzystaniem jonoforów. Cel jaki sobie stawia to sprawdzenie przydatności fullerenu 60 jako próbnika elektroaktywnego, którego redukcja w fazie organicznej byłaby siłą napędową transportu kationów z fazy wodnej do organicznej. Do tego zadania stosuje układ elektrochemiczny, który składa się w grafitu ołówkowego zatopionego w końcówce pipety Pasteura. Taka konstrukcja pozwala otrzymać układ pomiarowy z dobrze zdefiniowaną i stabilną granicą trójfazową. Przewagę tego układu nad klasycznym podejściem związanym z nakrapianiem fazy organicznej na elektrodę dyskową i nad układem opartym na unieruchamianiu faz w matrycy papierowej, opisanym w poprzednim rozdziale, demonstruje w eksperymencie związanym z transportem jonów Na^+ i K^+ z użyciem dibenzo-18-korony 6 jako jonoforu. Kolejne badania przedstawiają wpływ stężenia jonoforu na położenie pików związanego z redukcją fullerenu 60. Głównym celem badań jaki postawiła sobie Doktorantka w tej części badań było sprawdzenie użyteczności zaproponowanego układu do badania selektywności jonoforów. Do tych badań Autorka wybrała trzy rodzaje jonoforów: dibenzo-18-koronę 6, jonofor potasowy III i walinomycynę oraz cztery kationy jednododatnie: Li^+ , Na^+ , K^+ i NH_4^+ oraz dwa dwudodatnie: Mg^{2+} i Ca^{2+} . W przypadku kationów jednododatnich wszystkie zaproponowane układy dały zadawalające rezultaty, natomiast dla dwudodatnich zadawalające rezultaty uzyskano tylko dla jonoforu dibenzo-18-korony 6. Na podstawie pomiarów elektrochemicznych obliczono odpowiednie współczynniki selektywności a otrzymane wyniki zostały porównane z literaturowymi. Dodatkowo, dla kationów K^+ zbadano zależność potencjału pików od logarytmu ze stężenia. Tylko dla jonoforu III otrzymano nachylenie krzywej zbliżone do nernstowskiego. Autorka wykorzystwała także opracowany układ do badania procesów przejścia kationów tetraalkiloamoniumowych i stwierdziła, że w przypadku tego typu kationów stosowany próbnik elektroaktywny fulleren 60 może pełnić rolę jonoforu.

W rozdziale tym przedstawiono obszerną charakterystykę zaproponowanego układu wskazując na jego wysoką użyteczność i możliwość stosowania jako doskonałego zamiennika układu z nakrapianiem fazy organicznej na elektrodę dyskową. Autorka podkreśla

w podsumowaniu, że zastosowany układ charakteryzuje się bardzo dobrą odtwarzalnością w otrzymywaniu styku trójfazowego, co powinno przełożyć się na odtwarzalność wyników pomiarowych. Jednak jest to trudne do weryfikacji przez czytelnika, ponieważ poza słupkami błędów na wykresie 3.10 nie udało mi się znaleźć informacji dotyczących ilościowej charakterystyki powtarzalności i odtwarzalności uzyskanych wyników.

Rozdział 4 dotyczy konstrukcji nowego układu pomiarowego, gdzie faza organiczna została unieruchomiona w sieci polimerowej, natomiast papier został wykorzystany jako rezerwuar fazy wodnej. W celu kontroli powierzchni kontaktu międzyfazowego zastosowano membranę z Melineksu zawierającą dobrze określone otwory. Kształt jednego z elementów proponowanego układu pomiarowego zainspirował Autorkę aby nazwać go „długopisem elektrochemicznym”. W celu weryfikacji poprawności działania proponowanego układu Doktorantka przeprowadziła badania z zastosowaniem modelowych kationów organicznych oraz kationów sodowych w obecności jonoforu w fazie organicznej. Dodatkowo przeprowadziła pomiary bez dodatku elektrolitu podstawowego, które również dały zadawalające wyniki dzięki obecności mobilnych jonów sodowych znajdujących się w strukturze stosowanego papieru. Okazało się także, że istnieje możliwość akumulacji jonów w żelowanej fazie organicznej a proces ten można kontrolować chronoamperometrycznie. Dodatkową ciekawą właściwością badanego układu jest możliwość oznaczania białek metodą strippingu. Badania te przeprowadzono dla modelowego białka lizozymu. Ciekawym podejściem jest także zaproponowana modyfikacja układu w taki sposób, aby możliwa była detekcja chromatograficznie rozdzielonych przy użyciu papieru jonów i białek lub mieszczanin białek. Badanie te przeprowadzono dla mieszaniny zawierającej lizozym i kationy sodu oraz dla mieszaniny lizozymu i albuminy surowicy wołowej. Dalsze dopracowanie tej metody może doprowadzić do otrzymania taniego, nieskomplikowanego, użytecznego narzędzia analitycznego służącego do oznaczania różnych protein bez konieczności ich znakowania. Na zakończenie tego rozdziału Autorka przedstawia kolejną wersję układu do pomiarów elektrochemicznych na granicy faz, która różni się od tego opisanego w rozdziale drugim tym, że faza organiczna jest żelowana. Nasuwa się tu pytanie – jaką przewagę może mieć zaproponowany układ nad tym opisanym w rozdziale drugim.

Reasumując, mgr Marta Podrażka przedstawiła bardzo interesującą rozprawę doktorską podejmując trudny temat związany z transportem jonów przez granicę faz ciec/ciecz. Część literaturowa znajdująca się w pierwszym rozdziale oraz we wstępach do każdej części eksperymentalnej bardzo dobrze wprowadza czytelnika do zagadnień, którymi zajmowała się Autorka. Część eksperymentalna zawiera trzy zrealizowane projekty badawcze. Praca jest napisana w języku angielskim. Nie czuję się tu uprawniony do oceny jakości języka ale z całą pewnością mogę stwierdzić, że nie napotkałem żadnego fragmentu tekstu, który zawierałby niezrozumiałe sformułowania. Jednak nie udało się Autorce uniknąć serii błędów, które mają głównie charakter redakcyjno-edytorski. Pozwolę sobie kilka z nich wymienić. Pierwszy z nich można napotkać już na stronie tytułowej. Myślę, że praca powstała w styczniu 2021 r. a nie styczniu 2020 r. Błędy pojawiają się w spisie literatury, gdzie w kilku pozycjach brak jest tytułu czasopisma. W niektórych odnośnikach Autorka podaje numer DOI; ciężko jest wywnioskować czy kierowała się tu jakąś prawidłowością. W równaniu 2 na stronie 67 brak jest znaku równości. Zastanawiająca jest też zasadność odwoływania się na stronie 23 do równania nr 9. Niefortunne sformułowanie zostało użyte w streszczeniu polskim „zateżanie białek metodą strippingu”. Na stronie 11 jest „The lion’s share...”. Na stronie 85 jednostka

milimetr zapisana jest jak milimol (mM). Błędy te nie wpływają na moją wysoką ocenę przedłożonej rozprawy.

Uważam, że postawiony przez Panią mgr. Martę Adriannę Podrażkę cel badań został zrealizowany, a otrzymane układy pomiarowe stanowią ciekawą alternatywę dla klasycznych układów co będzie mogło się przełożyć na dalsze poszerzanie wiedzy w dziedzinie elektrochemii na granicy faz ciecz/ciecz. Warto też wspomnieć, że dorobek naukowy Doktorantki obejmuje 5 publikacji w renomowanych czasopismach naukowych z listy filadelfijskiej posiadających wysoki współczynnik wpływu IF. Trzy z tych publikacji są bezpośrednio związane z tematyką recenzowanej rozprawy, a Doktorantka jest w nich pierwszym autorem co dodatkowo podkreśla jej rolę w przedstawionych badaniach.

W podsumowaniu stwierdzam, że recenzowana przeze mnie rozprawa doktorska Pani mgr. Marty Adrianny Podrażki zatytułowana "Novel systems for ion-transfer studies" w pełni spełnia warunki określone w art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki, Dz. U. Nr 65/2003 poz. 595 (z późniejszymi zmianami). Dlatego też wnioskuję do Rady Naukowej Instytutu Chemii Fizycznej PAN o dopuszczenie Pani mgr. Marty Adrianny Podrażki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Marcin Karbarz

Marcin Karbarz