



---

Warszawa, 23/04/2021

## RECENZJA

rozprawy doktorskiej Pani Mgr Marty Podrażka

pt.: „Novel systems for ion-transfer studies”,

wykonanej pod kierunkiem Pana Prof. IChF PAN, Dr hab. Martina Jönsson-Niedziółka,

oraz promotora pomocniczego Pani Dr inż. Emilii Witkowska Nery

Rozwój analityki chemicznej dyktowany jest przez rosnące potrzeby dynamicznie rozwijających się nauk biologicznych, nauk o środowisku, inżynierii materiałowej, diagnostyki medycznej, etc., do określania ilości bądź potwierdzania obecności w materiale badanym coraz większej liczby analitów i bioanalitów, często w niskich stężeniach i obecnych w skomplikowanych matrycach. Systemy „Lab-on-chip” jako narzędzia instrumentalnej analizy chemicznej wykazują wiele zalet, z których najważniejsze to szybkość analizy, niski koszt, wysokoprzepustowość analiz oraz brak potrzeby wstępnego przygotowania próbki. Platformy papierowe (ang. „Paper-Based Chips”, „Lab-on-paper”), zaproponowane w 2007 r. przez Prof. Georga Whitesides’a, dodatkowo umożliwiają kolejne zmniejszenie kosztów, wykorzystanie właściwości matrycy celulozowej do transportu próbki i rozdzielania analitów, a także, co w dzisiejszych czasach istotne, zmniejszenie kosztów środowiskowych opracowywanych urządzeń. Spośród różnorodnych technik detekcyjnych stosowanych w systemach „lab-on-paper”, takich jak kolorymetria, elektrochemiluminescencja, chemiluminescencja czy fluorescencja, metody elektrochemiczne stały się najpopularniejsze i obecnie ich udział szacuje się na ponad 40% (*Y. Xu, M. Liu, N. Kong, J. Liu, Lab-on-paper micro- and nano-analytical devices: Fabrication, modification, detection and emerging applications, Microchim. Acta, 183, 2016, 1521*). Zdecydowały o tym wysoka czułość i selektywność, które można uzyskać przy tym typie detekcji. Popularność platformy papierowych z detekcją

elektrochemiczną w ostatnich latach ciągle rośnie także ze względu na ich dużą wszechstronność, łatwość w użyciu, a także możliwość przeprowadzenia analizy w czasie rzeczywistym. Z tego względu wciąż poszukiwane są nowe strategie konstrukcyjne i detekcyjne, pozwalające na polepszenia parametrów użytkowych tych systemów oraz poszerzenie ich wachlarza aplikacji. W tym kontekście podjęta w recenzowanym doktoracie tematyka doskonale wpisuje się w nowoczesne trendy opracowywania łatwych do miniaturyzacji, niskokosztowych układów „lab-on-paper” i jako taka jest w pełni uzasadniona.

Pani Mgr Marta Podrażka zrealizowała doktorat pod opieką Pana Prof. IChF PAN, Dr hab. Martina Jönsson-Niedziółka, oraz promotora pomocniczego Pani Dr inż. Emilii Witkowskiej Nery, w grupie „Charge Transfer Processes in Hydrodynamic Systems”. Potencjał tej Grupy Badawczej konsekwentnie budowany jest od lat, a pracujący w niej Naukowcy są znanymi w kraju i za granicą specjalistami z elektrochemii oraz „lab-on-paper”. Recenzowana praca doktorska doskonale wpisuje się w tematykę badawczą Grupy, co zagwarantowało Doktorantce wysokie wsparcie merytoryczne badań. To oraz dodatkowe wsparcie ze strony Prof. Damiena Arrigan z Curtin University z Australii umożliwiło uzyskanie wyników istotnych dla międzynarodowego środowiska naukowego pracującego nad procesami przeniesienia jonów przez granice niemieszających się cieczy oraz nowymi sposobami detekcji w systemach „lab-on-paper”.

### **Omówienie rozprawy doktorskiej**

Przedstawiona przez Panią Mgr Martę Podrażka rozprawa doktorska wykonana pod opieką naukową Pana Prof. IChF PAN, Dr hab. Martina Jönsson-Niedziółka, oraz promotora pomocniczego Pani Dr inż. Emilii Witkowskiej Nery, obejmuje wstępny opis tematyki badawczej będącej przedmiotem doktoratu, omówienie 3 artykułów z Listy JCR oraz konkluzje wraz z perspektywami rozwoju tej tematyki.

Rozprawa doktorska rozpoczyna się wstępem omawiającym teorię przeniesienia jonów przez granicę faz ciecz-ciecz badanego za pomocą metod elektrochemicznych. Przedstawia on w systematyczny, uporządkowany i logiczny sposób zagadnienia związane z tematyką doktoratu, mianowicie strukturę i polaryzowalność granic faz, różne układy pomiarowe pozwalające na przeprowadzenie elektrochemicznych badań granic faz, oraz zastosowania w analityce, farmacji i naukach biologicznych. W kolejnej części rozprawy omówione zostały

opracowane w ramach doktoratu systemy do elektrochemicznych badań przeniesienia jonów przez granice faz ciecz-ciecz, a mianowicie:

- system do badania przeniesienia anionów wykorzystujący papier jako rezerwuuar cieczy;
- dwa systemy do ewaluacji jonoforów (jeden na bazie papieru, drugi wykorzystujący elektrodę grafitową);
- „elektrochemiczny długopis”, który także kontaktuje się z nasączonym papierem jako rezerwuarem elektrolitu.

Każdy z powyżej omówionych rozdziałów uzupełnia odpowiednia bibliografia, zawierająca od kilkudziesięciu do stu kilkudziesięciu pozycji. Rozprawę kończy część omawiająca wnioski oraz perspektywę rozwoju opisywanych systemów.

Wszystkie artykuły będące podstawą pracy doktorskiej dotyczą tematyki detekcji elektrochemicznej przeniesienia jonów przez granicę niemieszających się faz ciekłych i jej zastosowań analitycznych. Cykl ten jest spójny, artykuły są powiązane logicznie, wszystkie są już oczywiście opublikowane, co oznacza, że musiały spełnić wysokie wymagania stawiane przez zespoły edytorskie renomowanych czasopism o zasięgu międzynarodowym. Ponadto, we wszystkich artykułach będących podstawą rozprawy doktorskiej Doktorantka jest autorem pierwszym, co dokumentuje Jej wysoki wkład w pozyskanie danych eksperymentalnych opisanych w tych artykułach.

Należy podkreślić, że sumaryczny współczynnik oddziaływania „impact factor” publikacji wchodzących w skład cyklu jest wysoki i wynosi 19,78; daje to też wysoki średni współczynnik oddziaływania (6,59), co świadczy o wysokiej randze prezentowanych badań. O dobrym odbiorze przez środowisko naukowe świadczą pierwsze cytowania, które te publikacje już uzyskały, pomimo ich niedawnego publikowania (najstarsza praca została opublikowana w lipcu 2018 r). Ponadto, dwie z tych prac (*M. Podrażka, E. Witkowska Nery, A. Pacowska, D.W.M Arrigan, M. Jönsson-Niedziółka, Anal. Chem., 90, 2018, 8727*; *M. Podrażka, J. Maciejewska, W. Adamiak, E. Witkowska Nery, M. Jönsson-Niedziółka, Electrochim. Acta, 307, 2019, 326*) zostały zacytowane w artykule przeglądowym podsumowującym 20 lat prac nad zastosowaniem elektrod trójfazowych do badania przeniesienia jonów przez granicę faz ciecz-ciecz (*R. Gulaboski, V.Mirceski, S. Komorsky-Lovric, M. Lovric, Three-phase electrodes: simple and efficient tool for analysis of ion transfer processes across liquid-liquid interface—*

*twenty years on, J. Solid State Electrochem.*, 24 (2020) 2575). Chciałabym także zwrócić uwagę, że dwie spośród tych publikacji opublikowane zostały w *Analytical Chemistry* (M. Podrażka, E. Witkowska Nery, A. Pacowska, D.W.M Arrigan, M. Jönsson-Niedziółka, *Anal. Chem.*, 90, 2018, 8727; M. Podrażka, E. Witkowska Nery, T.G. Henares, M. Jönsson-Niedziółka, D.W.M. Arrigan, *Anal. Chem.*, 92, 2020, 15997), natomiast trzecia w *Electrochimica Acta* (M. Podrażka, J. Maciejewska, W. Adamiak, E. Witkowska Nery, M. Jönsson-Niedziółka, *Electrochim. Acta*, 307, 2019, 326). Są to czasopisma bardzo cenione i uznawane za prestiżowe w środowisku chemików analityków oraz elektrochemików.

Pani Mgr Marta Podrażka jest ponadto współautorem kolejnych 3 artykułów z listy JCR (M. Podrażka, E. Bączyńska, M. Kundys, P.S. Jeleń, E. Witkowska-Nery, *Electronic tongue- A tool for all tastes?*, *Biosensors*, 8 2018, 3; W. Mazurkiewicz, M. Podrażka, E. Jarosińska, K. Kappalakandy Valapil, M. Wiloch, M. Jönsson-Niedziółka, E. Witkowska Nery, *Paper-Based Electrochemical Sensors and How to Make Them (Work)*, *ChemElectroChem*, 7, 2019, 2939; E. Witkowska, D. Korsak, A. Kowalska, M. Książkowska-Gocalska, J. Niedziółka-Jönsson, E. Roźniecka, W. Michałowicz, P. Albrycht, M. Podrażka, R. Hołyst, J. Waluk, A. Kamińska, *Surface-enhanced Raman spectroscopy introduced into the International Standard Organization (ISO) regulations as an alternative method for detection and identification of pathogens in the food industry. Anal Bioanal Chem* 409, 2017, 1555), o sumarycznym współczynniku oddziaływania  $IF=11,031$ , pokazujących jeszcze szerszy wachlarz zainteresowań naukowych Doktorantki oraz bogate doświadczenie badawcze.

### **Ocena merytoryczna i użytkowa rozprawy doktorskiej**

Celem badań przedstawionych w recenzowanej rozprawie doktorskiej było opracowanie nowych, niedrogich układów do pomiarów elektrochemicznych na granicy faz ciec/ciecz, które charakteryzowałyby się stosunkowo łatwą obsługą.

Przeniesienie jonów między dwoma niemieszającymi się roztworami elektrolitów umożliwiła detekcję różnych związków w formie jonowej, przy czym ich elektroaktywność nie jest wymagana. Systemy stosowane tradycyjnie do tego typu badań wymagają dużego doświadczenia i stwarzają spore trudności w praktycznej obsłudze, co ogranicza ilość prac badawczych prowadzonych w tym kierunku. Korzystne jest więc opracowanie prostszych w konstrukcji i obsłudze alternatyw klasycznych systemów 3- i 4-elektrodowych.

Cel pracy został osiągnięty, czego dowodem są opisane w pracy doktorskiej układy, zawierające różnorodne rozwiązania konstrukcyjne. Jako zamiennik dla układu 3-elektrodowego z elektrodą pracującą zmodyfikowaną kroplą organicznego rozpuszczalnika, opracowano układ, w którym papier służy jako rezerwuar fazy ciekłej. Wykorzystane zostały w nim właściwości adsorpcyjne matrycy celulozowej, która może stanowić rezerwuar zarówno fazy wodnej jak i organicznej, pomagając zwiększyć stabilność mechaniczną granicy faz co prowadzi do zwiększonej powtarzalności wyników. Za pomocą opracowanego systemu do badania elektrochemicznie wymuszonego przeniesienia anionów zaobserwowano efekty typowe dla układów z elektrodami trójfazowymi:

- wpływ stężenia anionu na położenie pików;
- przesunięcie sygnału w zależności od właściwości hydrofobowych anionu.

Kolejnym opracowanym zamiennikiem klasycznego układu 3-elektrodowego był układ 3-elektrodowy z grafitem ołówkowym jako elektrodą pracującą, za pomocą którego Doktorantka przeprowadziła badania umożliwiające porównanie selektywności 3 jonoforów. Otrzymane za pomocą opracowanego układu współczynniki selektywności dla badanych receptorów jonów były zgodne z danymi literaturowymi.

W ostatnim układzie zaproponowanym w ramach pracy doktorskiej, faza organiczna została zżelowana w urządzeniu przypominającym kształtem długopis, natomiast platforma papierowa została nasączona fazą wodną. System ten został zastosowany do badania przeniesienia modelowych kationów organicznych oraz zateżnienia białek metodą strippingową. Przedstawiona została także alternatywna wersja systemu o w pełni papierowej architekturze.

Jako osiągnięcia o charakterze nowatorskim i mającym znaczenie dla rozwoju opisywanej tematyki należy uznać:

- Opracowanie alternatywnej metody ewaluacji selektywności jonoforów, która w przeciwieństwie do elektrod jonoselektywnych, zazwyczaj stosowanych w tym celu, nie wymaga unieruchomienia jonoforu w membranie;
- Wykazanie, po raz pierwszy, że fulleren C<sub>60</sub> może być stosowany jako próbnik redoks do elektrochemicznych badań przenoszenia kationów;
- Opracowanie "elektrochemicznego długopisu", czyli przyjaznej użytkownikowi, uproszczonej wersji standardowego układu do badania procesów przenoszenia

jonów przez spolaryzowaną granicę faz ciecz/ciecz, która może się przyczynić do zwiększenia popularności opisywanych badań;

- Wykazanie, że użycie platformy papierowej umożliwi przeprowadzenie pomiarów przeniesienia jonów bez dodatku elektrolitu wspomagającego;
- Opracowanie układu zawierającego „elektrochemiczny długopis” w połączeniu z papierowym systemem przepływowym do chromatograficznego rozdzielania mieszaniny jonów i białek lub mieszaniny białek, a następnie ich detekcji;
- Opracowanie planarnego systemu o w pełni papierowej architekturze do badania procesów przeniesienia jonów przy użyciu spolaryzowanej granicy ciecz-ciecz.

W każdej pracy mogą zdarzyć się drobne błędy, dlatego z recenzenckiego obowiązku wspomnę o następujących, które jednak nie umniejszają w mojej ocenie wartości merytorycznej pracy:

- układy BLM wymienione na str. 27 to zapewne „bilayer lipid membranes”, a nie „black lipid membranes”;
- akronim ITIES tłumaczony jest dwojako – na str. X: „Interface between two immiscible electrolyte solutions”; na str. 4: „Ion Transfer between Immiscible Electrolyte Solutions”, co może wprowadzać niejasność, o które z tych rozwinięć w danym przypadku chodzi;
- równania nie są ponumerowane po kolei, w każdym rozdziale zaczynają się od (1), (2), itd., co powoduje, że naliczyłam się przynajmniej 3 równań oznaczonych w ten sam sposób. Wprowadza to niepotrzebną niejednoznaczność. Proponowałabym jednak numerowanie równań tak, jak ponumerowane zostały rysunki, czyli z numerem rozdziału i kolejnym numerem rysunku w danym rozdziale.
- Przy niektórych odnośnikach brak jest pełnego adresu źródłowego. Przykładowo, w rozdziale drugim niepełne odnośniki to nr 7, 9, 23. Nie mogłam odnaleźć artykułu z *Angewandte Chemie – Int. Ed.* z roku 2013, oznaczonego w rozdziale drugim jako odnośnik 20. Myślę, że Autorce chodziło tutaj jednak o odnośnik 21, czyli fundamentalną dla rozwoju „lab-on-paper” pracę grupy Prof. George’a Whitesides’a.

- Dla ścisłości, na str. 55 użyłabym sformułowania „potassium ionophore III” zamiast „ionophore III” (jonoforów „III” jest więcej, np. jonofor magnezowy III, jonofor wapniowy III, etc.);

Do dyskusji nad tezami rozprawy zaproponowałabym następujące zagadnienia:

- Gdzie przebiega granica między współczesnymi urządzeniami/systemami analitycznymi wykorzystującymi platformy papierowe, czyli „lab-on-paper”, a znanymi od dawna tzw. „suchymi testami”? Te drugie również mogą mieć zaawansowaną architekturę, wykorzystywać zalety matrycy celulozowej (takie jak transport próbki dzięki siłom kapilarnym, rozdzielanie chromatograficzne, możliwość filtracji składników próbki o różnej wielkości) oraz służyć do oznaczania całej gamy różnych analitów.
- Na str. 47 omówione zostały wyniki klasyfikacji próbek rzeczywistych wody za pomocą Analizy Głównych Składowych - PCA, wykorzystującej jako dane wejściowe sygnały uzyskane za pomocą DPV. Do tej analizy wykorzystano pojedyncze pomiary każdego rodzaju próbki, podczas gdy zazwyczaj wykorzystuje się po kilka-kilkanaście pomiarów niezależnych, co znacząco wpływa na określenie możliwości istnienia ew. granic między klasami, oraz bardzo dobrze pozwala ocenić powtarzalność wykonanych pomiarów. Czy klasy pokazane na rys. 2.6 B mogą więc mieć charakter przypadkowy?
- Jaka jest powtarzalność wyznaczanych współczynników selektywności względem jonów potasu (Tab. 1, str. 68) a także zależności stężeniowych (rys. 3.10, str. 70). Z czego wynikają przedstawione na rysunku słupki błędów?
- Czy zaobserwowane w rozdziale 3 nachylenia ponad-Nernstowskie mogą być wynikiem tzw. efektu Hulanickiego, któremu zapobiega się w przypadku klasycznych elektrod jonoselektywnych kondycjonowaniem w roztworze odpowiedniego jonu?
- W przypadku dużych odchyłeń charakterystyki elektrod od nachylenia teoretycznego, uzyskiwane w metodzie SSM oraz FIM współczynniki selektywności zależą od stężeń jonów głównego i interferującego. W takim przypadku dla klasycznych elektrod jonoselektywnych proponowane jest albo

pokazywanie całych pęków krzywych kalibracyjnych dla jonu głównego oraz przeszkadzających, ew. zastosowanie tzw. Metody Dopasowanego Potencjału (ang. *Matched Potentital Method*; a w ogólnym przypadku metody dopasowania sygnału). Czy możliwe jest przeprowadzenie tego typu badań w opracowanym przez Doktorantkę układzie?

## Podsumowanie

Na podstawie analizy przedstawionej mi do recenzji rozprawy doktorskiej Pani Mgr Marty Podrażka pt.: „Novel systems for ion-transfer studies”, wykonanej pod kierunkiem Pana Prof. IChF PAN, Dr hab. Martina Jönsson-Niedziółka, oraz promotora pomocniczego Pani Dr inż. Emilii Witkowska Nery, mogę jednoznacznie stwierdzić, że zawiera ona znaczące elementy nowości naukowej. Zarówno ilościowo, jak i jakościowo, z powodzeniem spełnia wymogi stawiane tego typu pracom zgodnie z „Ustawą o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki” z dnia 14.03.2003 r., (Dz. U. z 2003 r. nr 65, poz. 595 z 2003 r., z późniejszymi uzupełnieniami). Dlatego wnoszę do Rady Naukowej Instytutu Chemii Fizycznej PAN o dopuszczenie Pani Mgr Marty Podrażka do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie proszę o rozważenie wyróżnienia rozprawy, co uzasadniam wysokim poziomem prezentowanych w rozprawie badań, ich interdyscyplinarnym charakterem oraz wysokim potencjałem aplikacyjnym prezentowanych w rozprawie badań.

Prof. Osada  
Suzuske