



Warszawa, 7 października 2021 r.

Prof. dr hab. Paweł Kulesza
Tel. (+48) 22 5526344
Faks: (+48) 22 5526434
E-mail: pkulesza@chem.uw.edu.pl

RECENZJA PRACY DOKTORSKIEJ PANI MGR INŻ. MONIKI FIGIELI

Przedstawiona mi do recenzji praca doktorska Pani mgr inż. Moniki Figieli zatytułowana „*Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer do utleniania glukozy*” została wykonana pod kierunkiem Pana dr hab. Macieja Galińskiego, prof. Politechniki Poznańskiej jako promotora w Instytucie Chemii i Elektrochemii Technicznej Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej.

Tematyka pracy obejmuje opis przygotowania, charakterystykę fizykochemiczną, a także ocenę przydatności analitycznej czujników elektrochemicznych opartych na elektrodach modyfikowanych biopolimerem (chitozan) z wybranymi jonami metali przejściowych (bloku *d*: Cu^{2+} , Ni^{2+}), tworząc hybrydowe układy organiczno–nieorganiczne, w procesie utleniania glukozy. Podjęte przez Panią mgr inż. Figielę badania z pogranicza elektrochemii, chemii analitycznej, chemii materiałów i bioelektrochemii zmierzające do rozwinięcia metodologii wytwarzania elektrochemicznych sensorów oraz lepszego zrozumienia obecności i działania różnych materiałów elektrodowych są bardzo ważne zarówno z punktu widzenia poznawczego, jak i też ze względu na konieczność poszukiwania nowych koncepcji bioanalitycznych.

Praca doktorska Pani Moniki Figieli składa się z następujących rozdziałów: Wstępu, Części teoretycznej, Hipotezy badawczej, Celu i zakresu badań, Części doświadczalnej, Wyników badań i ich omówienie, Podsumowania i wniosków, Literatury, Streszczenia, oraz spisu publikacji Autorki i Jej prezentacji na konferencjach naukowych. W rozdziale obejmującym część teoretyczną, poprzedzonym wykazami ważniejszych oznaczeń i skrótów oraz symboli używanych w pracy, Autorka opisuje zwięźle ale dość precyzyjnie polimery naturalne. Wiele uwagi Pani mgr inż. Figiela poświęca chitozanowi, czyli polimerowi oznaczanemu w skrócie CS, który będzie wykorzystywała jako prekursor organiczny do

przygotowania sensorów umożliwiających monitorowanie utleniania glukozy. Ponadto Autorka w części literaturowej dokonuje opisu budowy i podaje definicję sensora glukozy, dokonuje podziału czujników ze względu na metodę detekcji i podejmuje krytyczną dyskusję ich przydatności, a także możliwości zastosowań w analityce klinicznej. Dużą część tej części pracy stanowią nieenzymatyczne czujniki glukozy, w której Autorka opisuje utlenianie glukozy na powierzchni elektrody oraz prezentuje osiągnięcia naukowe w dziedzinie nieenzymatycznych czujników glukozy. Następnie Pani mgr inż. Figiela stawia hipotezę badawczą i przedstawia cel oraz zakres badań. W części doświadczalnej opisuje metodykę badań, w tym stosowane odczynniki, syntezę materiałów hybrydowych oraz wykorzystywane techniki pomiarowe, w tym elektrochemiczne, a także skaningową mikroskopię elektronową, dyfrakcję rentgenowską, spektroskopię w podczerwieni oraz absorpcyjną spektrometrię atomową. Autorka dokonuje również opisu i dyskusji wyników własnych prac doświadczalnych obejmujących dobór warunków syntezy materiałów, charakterystykę fizykochemiczną oraz badania elektrochemiczne. W swojej pracy doktorskiej opisuje pięć sensorów: CuO-CS/GCE, Ni(OH)₂-CS/GCE, CuO-Ni(OH)₂, CuO-Ni(OH)₂-CS/GCE i CuO-CS/C/GCE, które są scharakteryzowane zarówno strukturalnie jak i elektrochemicznie. Na końcu każdego podrozdziału opisującego czujniki ustosunkowuje się do takich parametrów ich działania jak selektywność, powtarzalność, odtwarzalność i stabilność. W celu dokładniejszego poznania mechanizmów procesów elektroanalitycznych Autorka wykonuje pomiary woltamperometryczne, a następnie wyznacza współczynniki dyfuzji oraz stałe szybkości reakcji katalitycznej. W ramach dyskusji wyników Pani mgr inż. Figiela wyraźnie wskazuje na użyteczność zaproponowanych materiałów do przygotowania nieenzymatycznych sensorów do utleniania glukozy. W odczuciu recenzenta, niektóre zaproponowane przez Autorkę podejścia badawcze mają charakter nie tylko poznawczy ale także aplikacyjny i wydaje się, że w przyszłości będą mogły być z powodzeniem wykorzystane do nieenzymatycznego wykrywania glukozy w płynach biologicznych. Ponadto produkcja wysoce efektywnego sensora glukozy jest prosta i tania. W części końcowej pracy, Autorka zamieszcza dwieście siedemdziesiąt odnośników literaturowych, które - w odczuciu recenzenta - poprawnie cytuje w tekście rozprawy. Ostatni rozdział pracy obejmuje *Dorobek naukowy Autorki*. Pani Monika Figiela jest współautorem 2 prac badawczych opublikowanych w bardzo dobrych czasopismach z listy filadelfijskiej - *Journal of Materials Science&Technology* czy *Sensors and Actuators B: Chemical*. W swoim dorobku Autorka wymienia komunikaty konferencyjne w liczbie sześciu – w tym jeden został nagrodzony – oraz dwa postery konferencyjne, z czego jeden poster został wyróżniony. Finansowanie badań

składających się na pracę doktorską było częściowo zapewnione przez Narodowego Centrum Nauki w ramach grantu OPUS (w którym Autorka była wykonawcą).

Przechodząc do merytorycznej oceny pracy, należy stwierdzić, że istotnym osiągnięciem pracy jest przygotowanie nowych materiałów hybrydowych oraz zaprojektowanie i opracowanie nieenzymatycznych sensorów opartych na monitorowaniu procesu utleniania glukozy. Obok prac preparatywnych i diagnostycznych Autorka dokonała także charakterystyki fizykochemicznej materiałów stosując między innymi różne techniki pomiarowe. Dodatkowo Autorka uzyskała informacje na temat kinetyki utleniania glukozy na elektrodach modyfikowanych otrzymanymi materiałami. Otrzymane przez Panią Monikę Figielę wyniki pozwalają wyciągnąć ważne wnioski odnośnie przydatności materiałów organiczno-nieorganicznych do zastosowań bioanalitycznych. Uważam, że praca jest opracowana starannie, a wyniki są opisane zwięzłym i precyzyjnym językiem. Stronę edytorską pracy oceniam również wysoko. Recenzent nie ma wątpliwości, że pomiary zostały przeprowadzone starannie, a uzyskane wyniki są przekonujące. Podobne stwierdzenie odnosi się do wniosków.

Po przeczytaniu pracy, pojawia się kilka uwag czy pytań odnośnie sposobu prezentacji czy dyskusji wyników, które z pewnością mogą być wyjaśnione w trakcie publicznej obrony pracy.

- (1) Stwierdzenie „szybkość przesuwu potencjału” nie jest zbyt fortunne; bardziej adekwatnym terminem wydaje się być „szybkość skanowania (zmiany) potencjału” bądź „szybkość polaryzacji”.
- (2) Jakie są przyczyny, dla których krzywe zależności prądu od stężenia nie przechodzą przez punkt 0,0? (np. Rys. 49 str. 99)
- (3) Autorka podaje, że czułość sensora CuO-CS jest na poziomie $503,129 \mu\text{A mmol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-2}$ a granica wykrywalności $11,07 \mu\text{mol dm}^{-3}$ (str. 99), a dla sensora CuO-Ni(OH)₂-CS/GCE czułość = $580,61 \mu\text{A mmol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-2}$, a granica wykrywalności = $9,4 \mu\text{mol dm}^{-3}$. Dla czytelnika wydaje się być trochę niezrozumiałe dlaczego niektóre parametry są podawane z tak dużą liczbą cyfr znaczących? Natomiast stężenia glukozy były podawane z jedną cyfrą znaczącą.
- (4) Dlaczego nie obserwuje się zerowego przecięcia dla zależności gęstości prądu pikowego (j) w funkcji szybkości skanowania (v) lub pierwiastka szybkości skanowania ($v^{0.5}$) potencjału (Rys. 95-98 str. 148-150)? Czy na podstawie tych wykresów można mówić o procesach kontrolowanych dyfuzją, czy są to procesy powierzchniowe? Jakie kryteria o tym decydują? Co może być źródłem odstępstw od przebiegów modelowych?

- (5) Czy zastosowana metodologia pozwala mówić o wyznaczeniu czy raczej szacowaniu współczynników dyfuzji (D) i kinetycznych stałych katalitycznych (k_{kat}) dla układów w otrzymanych sensorach?
- (6) Wyjaśnienia wymagają stosowane stężenia glukozy przy wyznaczeniu powtarzalności i stabilności uzyskanych sensorów. Na str. 100-101 Autorka podaje stężenia glukozy w obu przypadkach na poziomie 0,5 mM (CuO-CS-GCE); na str. 115 używa stężenia 0,5mM i 1M (Ni(OH)₂-CS/GCE), a na str. 126 0,5mM i 1 mM (Ni(OH)₂-Cu/GCE).
- (7) Jakie są przesłanki literaturowe sugerujące możliwość powstawania Cu na +III stopniu utlenienia przy stosowanych warunkach eksperymentalnych?

Pomimo moich powyższych uwag, które mają oczywiście charakter dyskusyjny, chciałbym wyrazić moje uznanie dla wkładu pracy doktorantki, podkreślić wysokie znaczenie naukowe uzyskanych wyników i ocenić recenzowaną przeze mnie pracę doktorską bardzo pozytywnie. Jednocześnie stwierdzam, że praca Pani Moniki Figieli w pełni spełnia kryteria ustawowe stawiane rozprawom doktorskim w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych, w dyscyplinie nauki chemiczne. Wnoszę o dopuszczenie doktorantki do publicznej dyskusji nad rozprawą.



Paweł Kulesza