UNIWERSYTET
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Kraków, 3 grudnia 2025 r.

Dr hab. Jolanta Kochana, prof. UJ
Zakład Chemii Analitycznej
Wydział Chemii
Uniwersytet Jagielloński
ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków
tel. 12 686 24 18
email: jolanta.kochana@uj.edu.pl

Recenzja
pracy doktorskiej **mgr inż. Amandy Ledy**
zatytułowanej
„Nanostrukturalne materiały na bazie wielościennych nanorurek węglowych oraz pochodnych pirenu do zastosowań w elektroanalizie i biosensorach"

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska powstała w Instytucie Chemii i Elektrochemii Technicznej Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej pod kierunkiem dr hab. inż. Tomasza Rębisia.

Recenzowana praca dotyczy jednej z najszybciej rozwijających się gałęzi chemii analitycznej – elektroanalizy. Jej atrakcyjność wynika z możliwości analizowania próbek praktycznie bez wstępnego przygotowania, wykorzystania prostej i niedrogiej aparatury pomiarowej oraz wyjątkowych zalet metod elektroanalitycznych, takich jak wysoka czułość, niskie granice oznaczalności, selektywność oraz krótki czas odpowiedzi. Czynniki te sprawiają, że czujniki i bioczujniki chemiczne stają się niezwykle pożądanymi narzędziami analitycznymi. Dodatkowym atutem jest możliwość automatyzacji i miniaturyzacji tych urządzeń, co otwiera drogę do ich szerokiego zastosowania, m.in. w diagnostyce medycznej oraz monitoringu środowiska. Warto również podkreślić ekologiczne aspekty elektroanalizy – metody te wymagają minimalnej ilości odczynników, a tym samym generują niewielką ilość odpadów. Wszystkie te cechy sprawiają, że elektrochemiczne metody analityczne odgrywają kluczową rolę we współczesnej analizie chemicznej.

Mgr inż. Amanda Leda w swojej rozprawie doktorskiej podjęła badania nad nowymi materiałami funkcjonalnymi, które umożliwiają konstrukcję (bio)czujników elektrochemicznych spełniających kryteria nowoczesnej analityki, zarówno w aspekcie charakterystyki analitycznej, jak i funkcjonalności stosowanych rozwiązań. W związku z powyższym tematykę podjętą przez Doktorantkę uważam za bardzo aktualną oraz istotną, z poznawczego i aplikacyjnego punktu widzenia.

Wydział Chemii
ul. Gronostajowa 2
30-387 Kraków
tel. +48 12 686 26 00
fax +48 12 686 27 50
sekretar@chemia.uj.edu.pl
www.chemia.uj.edu.pl

UNIWERSYTET
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Wydział Chemii

Głównym celem dysertacji były badania nad modyfikacjami powierzchni (bio)czujników za pomocą wielościennych nanorurek węglowych (MWCNTs), które funkcjonalizowano *in situ* pirenem i jego pochodnymi. Następujący po funkcjonalizacji etap elektroaktywacji stosowanych węglowodorów aromatycznych, skutkował powstaniem związków o wyjątkowych cechach elektrokatalitycznych. Badania objęły charakterystykę morfologiczną, fizykochemiczną i elektrochemiczną wytworzonych kompozytów, oraz analityczną skonstruowanych (bio)sensorów. Funkcjonalność (bio)czujników została zweryfikowana poprzez oznaczanie w próbkach rzeczywistych istotnych z biologicznego punktu widzenia analitów.

Recenzowana praca napisana jest w klasycznym układzie. Do najważniejszych części recenzowanej rozprawy zaliczyć należy wstęp, część literaturową, rozdział opisujący cel pracy, część doświadczalną i bibliografię. Rozdziały te, wraz z wykazem stosowanych skrótów poprzedzającym wstęp pracy, zajmują 193 strony. Na ostatnich stronach, po bibliografii, Autorka zamieściła streszczenia rozprawy (w języku polskim i angielskim), spis rysunków i tabel oraz podsumowała swój dorobek naukowy. Całość obejmuje 208 stron.
W części literaturowej Autorka scharakteryzowała sensory chemiczne, szczególną uwagę poświęcając sposobom modyfikacji powierzchni elektrod. Kolejna część rozprawy dotyczyła NADH, związku, który w aspekcie (bio)elektroanalizy może odgrywać dwojaką rolę: kofaktora enzymów, wykorzystywanych w bioczujnikach enzymatycznych, oraz analitu, że względu na istotną rolę tego związku w funkcjonowaniu, w szczególności metabolizmie, organizmów żywych. Następne rozdziały zostały poświęcone nanorurkom węglowym oraz, w różnych aspektach, wielopierścieniowym węglowodorom aromatycznym. Część literaturową kończy rozdział odnoszący się do modyfikacji materiałów węglowych związkami organicznymi, w tym pirenem i jego pochodnymi, w zakresie wykorzystania ich jako materiały elektrodowe. W kolejnym rozdziale Autorka zwięźle przedstawiła cel pracy. Część doświadczalna tradycyjnie zawiera opis metodyki badań, przedstawienie wyników eksperymentów i ich dyskusję, a kończy ją przedstawienie wniosków z przeprowadzonych badań.

Badania prowadzone w ramach realizacji pracy doktorskiej przez mgr inż. Amandę Ledę można podzielić na kilka etapów. W pierwszym, na elektrodach z węgla szklistego (GCE) modyfikowanych wielościennymi nanorurkami węglowymi (MWCNTs), osadzano *in situ* piren i jego pochodne, skupiając się na 1-aminopirenie (1-AP). Elektrochemiczną aktywację otrzymanych warstw przeprowadzano z wykorzystaniem woltamperometrii cyklicznej. Morfologię kompozytów scharakteryzowano korzystając z mikroskopu sił atomowych (AFM) oraz transmisyjnego mikroskopu elektronowego (SEM), a identyfikację powstałych adduktów przeprowadzono wykorzystując spektrometrię mas oraz spektroskopię

ul. Gronostajowa 2
30-387 Kraków
tel. +48 12 686 26 00
fax +48 12 686 27 50
sekretar@chemia.uj.edu.pl
www.chemia.uj.edu.pl

UNIWERSYTET
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Wydział Chemii

w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR). Doktorantka sięgnęła również po technikę rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS) do przeprowadzenia charakterystyki grup funkcyjnych materiału MWCNTs/1-AP i jego formy utlenionej MWCNTs/1-AP_{ox} (1-aminopiren-4,5,9,10-tetrolu). Korzystając z woltamperometrii cyklicznej przeprowadzono charakterystykę elektrochemiczną elektrod w modelowym układzie redoks Fe(II)/Fe(III), następnie wyznaczono podstawowe parametry analityczne tak otrzymanej elektrody GCE/ MWCNTs/1-AP_{ox} pod kątem oznaczania NADH. Jej funkcjonalność zweryfikowano poprzez analizę próbek rzeczywistych – suplementów diety. W kolejnym etapie prac kompozyt MWCNTs/ 1-AP sfunkcjonalizowano na drodze elektrochemicznej katecholem (Cat) oraz 3-metoksykatecholem (3-MCat). Materiały te aktywowano elektrochemicznie, a otrzymane kompozyty scharakteryzowano fizykochemicznie i elektrochemicznie z użyciem stosowanych wcześniej technik pomiarowych, uzupełniając je o woltamperometrię cykliczną sprzężoną z elektrochemiczną mikrowagą kwarcową. Otrzymane czujniki GCE/MWCNTs/1-AP/Cat oraz GCE/MWCNTs/1-AP/3-MCat zaangażowano do oznaczania NADH, wyznaczając podstawowe parametry walidacyjne. Dodatkowo, na powierzchni tych elektrod immobilizowano dehydrogenazę glukozową, tworząc biosensor do oznaczania glukozy. Po przeprowadzeniu charakterystyki analitycznej, działanie bioczujnika sprawdzono oznaczając glukozę w napoju izotonicznym.

Do najważniejszych osiągnięć przedstawionej rozprawy doktorskiej zaliczam:

- ✓ wykazanie, iż elektrochemiczna aktywacja 1-aminopirenu na powierzchni GCE/MWCNTs, oraz katecholu i 3-metylokatecholu na powierzchni GCE/MWCNTs/1-AP prowadzi do powstania adduktów, będących odwracalnymi układami redoks chinon/hydrochinon;
- ✓ potwierdzenie poprawy właściwości elektrokatalitycznych czujników posiadających w kompozycie elektrodowym addukty, charakteryzujących się odwracalnym przejściem chinon/hydrochinon, co umożliwia utlenianie NADH przy niskich potencjałach (+0.1 V);
- ✓ zweryfikowanie możliwości zastosowania otrzymanych materiałów hybrydowych jako matrycy bioczujników enzymatycznych.

Po przeczytaniu rozprawy nasunęło mi się kilka uwag i pytań. Najważniejsze z nich zamieszczam poniżej i proszę Doktorantkę o ustosunkowanie się do nich podczas obrony pracy:

- ✓ definicja czułości i zakresu liniowego, podana przez Autorkę w rozdz. 1.1 (str. 18) wydaje się być niewłaściwa; również interpretacja niskiej wartości czułości, wyróżniającej się na tle wartości, przytoczonych z prac innych autorów, jako zalety opracowanej metody jest niefortunna (str. 134);

ul. Gronostajowa 2
30-387 Kraków
tel. +48 12 686 26 00
fax +48 12 686 27 50
sekretar@chemia.uj.edu.pl
www.chemia.uj.edu.pl

UNIWERSYTET
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Wydział Chemii

- ✓ Autorka stosuje słowo „detekcja" w rozumieniu „oznaczanie"; a „wykrywanie" stosowane było wymienianie z „oznaczaniem"; z punktu widzenia chemii analitycznej to dwa różne określenia: detekcja to wykrywanie analitu (czyli potwierdzenie jego obecności), natomiast oznaczanie to wyznaczenie zawartości lub stężenia analitu w próbce;
- ✓ w rozprawie nie podano w jaki sposób obliczano wartości granic wykrywalności i oznaczalności; w przypadku metod elektroanalitycznych sposobów na obliczenie LOD/LOQ jest kilka;
- ✓ w moim odczuciu w pracy zabrakło oceny zaproponowanych materiałów elektrodowych i procedur przygotowania elektrod pod kątem wymogów zielonej chemii analitycznej.

W przedłożonej do recenzji rozprawie Autorka przedstawiła obszerny materiał badawczy, wymagający dużego nakładu pracy. Z merytorycznego punktu widzenia przedstawioną do recenzji rozprawę oceniam bardzo pozytywnie. Praca jest napisana przejrzyście, bardzo starannie, treść została zobrazowana tabelami oraz licznymi rysunkami, wnioski trafnie uwypuklają wszystkie najważniejsze etapy i wyniki badań. W pracy widać dobrą znajomość tematyki badawczej oraz duże zaangażowanie Doktorantki w prowadzone badania. Znaczne zróżnicowanie stosowanych technik pomiarowych pozwala wnioskować o szerokiej wiedzy z zakresu technik badawczych. Na podkreślenie zasługuje bibliografia rozprawy obejmująca aż 288 pozycji literaturowych, co świadczy o wyjątkowej dociekliwości naukowej i pogłębionej wiedzy w obszarze badawczym. Warto również zwrócić uwagę na aktywność publikacyjną mgr inż. Amandy Ledy. Jest ona współautorem 9 prac opublikowanych w czasopismach o zasięgu międzynarodowym, co jest wyróżniające na tym etapie rozwoju naukowego. Jej aktywność naukową potwierdza również udział Doktorantki w licznych konferencjach krajowych i międzynarodowych.

Przedstawiona do recenzji rozprawa leży w obszarze badań podstawowych, zawiera w swojej treści elementy nowości naukowej, a także co jest niezwykle istotne – propozycję zastosowania praktycznego uzyskanych wyników. Rezultaty przeprowadzonych badań stanowią niewątpliwie punkt wyjścia do opracowywania nowych czujnikow i bioczujnikow, przeznaczonych do oznaczania szerokiej gamy analitów.

Podsumowując, z pełnym przekonaniem stwierdzam, iż przedstawiona praca doktorska całkowicie spełnia warunki określone w art. 187 ust. 1-3 Ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z 2018 r., z późniejszymi zmianami, i wnoszę do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Poznańskiej o dopuszczenie mgr inż. Amandy Ledy do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

ul. Gronostajowa 2
30-387 Kraków
tel. +48 12 686 26 00
fax +48 12 686 27 50
sekretar@chemia.uj.edu.pl
www.chemia.uj.edu.pl