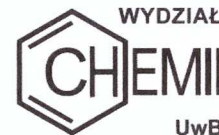




dr hab. Monika Naumowicz, prof. UwB
Uniwersytet w Białymstoku
Wydział Chemii
Katedra Chemii Fizycznej



15-245 Białystok, ul. Ciołkowskiego 1K, ☎ (+48-85) 745-8071; e-mail: monikan@uwb.edu.pl

Białystok, 23 czerwca 2022 roku

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

mgr Pauliny Borgul

**zatytułowanej "Oznaczanie substancji psychoaktywnych
na zminiaturyzowanych granicach fazowych typu ciecz-ciecz"**

przedstawiona Komisji Uniwersytetu Łódzkiego do spraw stopni naukowych
w dyscyplinie nauki chemiczne w celu uzyskania stopnia doktora nauk chemicznych

Przedłożona do oceny rozprawa doktorska została wykonana w Zakładzie Elektroanalizy i Elektrochemii Katedry Chemii Nieorganicznej i Analitycznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Łódzkiego pod kierunkiem Pana dr. hab. Łukasza Półtoraka jako promotora oraz przy udziale Pana dr. Konrada Rudnickiego jako promotora pomocniczego.

Recenzję sporządzono na zlecenie Pani prof. dr hab. Sławomiry Skrzypek, Dziekana Wydziału Chemii Uniwersytetu Łódzkiego (pismo z dnia 27 kwietnia 2022 r.) na podstawie przedłożonej rozprawy doktorskiej.

Zespół, w którym Pani mgr Paulina Borgul realizowała badania naukowe to uznana i dobrze rozpoznawalna grupa badaczy zajmująca się między innymi opracowywaniem nowych materiałów oraz innowacyjnych rozwiązań dla chemii analitycznej wykorzystujących zarówno niemodyfikowane jak i modyfikowane spolaryzowane granice międzyfazowe ciecz-ciecz. Proponowane przez Zespół podejście analityczne może znaleźć praktyczne zastosowanie w badaniach podstawowych oraz stworzyć nowe techniki dla diagnostyki biomedycznej umożliwiające wczesne wykrywanie leków czy substancji odurzających poprzez elektroanalityczne badanie ich zachowania w obecności potencjalnych substancji przeszkadzających mogących mieć wpływ na wykrywanie identyfikowanych związków.

Głównym celem przedłożonej do recenzji pracy było stworzenie zminiaturyzowanych platform, dedykowanych do pomiarów przeprowadzanych na granicy faz dwóch niemieszających się ze sobą roztworów elektrolitów (ITIES, z ang. the interface between two immiscible electrolyte solutions), oraz wykorzystanie ich do analizy środków psychoaktywnych. Mgr Paulina Borgul zastosowała w badaniach woltamperometrię przeniesienia jonu, która zaliczana jest do niekonwencjonalnych metod elektroanalitycznych i umożliwia oznaczanie substancji nie ulegających reakcjom redoksowym na klasycznych elektrodach stałych oraz posiada szerokie możliwości miniaturyzacji. Uważam, że podjęta przez Doktorantkę tematyka badawcza jest aktualna, interesująca oraz w pełni uzasadniona.

Ocena formalna i merytoryczna pracy doktorskiej

Dysertacja magister Pauliny Borgul została przedstawiona w formie oprawionego maszynopisu obejmującego 48 stron, ze spisem literatury zawierającym 86 pozycji, do którego dołączony został opis sylwetki Doktorantki oraz publikacje stanowiące podstawę dysertacji wraz z oświadczeniami współautorów publikacji. Umieszczony na początku spis stosowanych skrótów, ułożonych alfabetycznie, jest pomocny w czytaniu tekstu pracy.

Rozprawę doktorską Pani Pauliny Borgul stanowi cykl pięciu spójnych tematycznie prac. Trzy z nich zostały opublikowane w prestiżowych czasopismach elektroanalitycznych, dwie pozostałe są na etapie recenzji. Dwie prace ukazały się w *Electrochimica Acta* (w 2020 i 2022 roku), jedna w *Sensors & Actuators B: Chemical* (w roku 2021) – ich sumaryczny Impact Factor to 21,406, a liczba punktów MNiE wynosi 340. Prace te cytowane były 5 razy (dane na dzień 12.06.2022 według Web of Science). Podkreślić należy, że oba czasopisma należą do najlepszych czasopism chemicznych z obszaru badawczego Autorów i fakt opublikowania w nich artykułów gwarantuje zarówno aktualność i ważność tematyki naukowej, jak i wysoki poziom samych badań. Ponadto, przyjęcie pracy w *Sensors & Actuators B: Chemical*, czasopiśmie publikującym prace koncentrujące się na wszelkiego typu czujnikach chemicznych, świadczy o potencjalnym znaczeniu opracowanego czujnika, zarówno w elektroanalizie, jak i w szerszej dziedzinie analizy chemicznej.

Rola recenzenta w przypadku oceny rozprawy opartej na cyklu prac, opublikowanych lub prawie opublikowanych, jest w zasadzie ograniczona. Prezentowane wyniki, ich interpretacja, dyskusja i wnioski były już przedmiotem wnikliwej oceny innych, kompetentnych osób z międzynarodowego środowiska naukowego. Ewentualne niedociągnięcia zostały już Autorom wskazane i przez nich skorygowane. Dodam tylko, że wszystkie prace przeczytałam i zgadzam się z zawartymi w nich wnioskami. Przedstawione konstrukcje zminiaturyzowanych czujników są interesujące i przemyślane, a uzyskane wyniki przekonują o ich użyteczności analitycznej. Układy poddane miniaturyzacji w elektrochemii mają wiele zalet w porównaniu z układami makroskopowymi, m.in. charakteryzują się niskim zużyciem próbek, wyższą czułością elektroanalityczną czy niższą granicą wykrywalności. Opracowane układy umożliwiające pracę w systemie mikroITIES są tanie, proste i łatwe do skonstruowania przy użyciu powszechnie dostępnych materiałów, co w szczególności powinno wpłynąć na ich zastosowanie w laboratoriach prowadzących badania rozwojowe. Doktorantka wykonywała również badania w skali makroskopowej korzystając z klasycznego naczynka pomiarowego, co umożliwiło przebadanie elektrochemicznego zachowania najbardziej popularnych substancji interferujących, używanych jako domieszki ulicznych związków narkotycznych. Dodatkowo, w systemie makroskopowym przeprowadziła część badań obejmujących oznaczanie heroiny oraz heroiny w obecności paracetamolu i kofeiny.

Artykuły stanowiące podstawę doktoratu mgr Pauliny Borgul są wieloautorskie, dlatego do dysertacji dołączono stosowne oświadczenia o udziale wnoszonym przez poszczególnych współtwórców. Współautorami w każdym z nich są Promotorzy Doktorantki oraz pracownicy Katedry, w której wykonywane były badania. Ponadto, wśród współautorów znaleźli się naukowcy z Centralnego Laboratorium Kryminalistycznego Policji, Université de Lorraine, Delft University of Technology oraz University of Twente.

Oświadczenia o procentowym udziale jednoznacznie wskazywałyby na wiodącą rolę Doktorantki w przygotowaniu prac. Brak takiej informacji nieznacznie utrudnia ocenę wkładu Pani

mgr Borgul w powstawanie poszczególnych artykułów. Natomiast fakt, że we wszystkich pracach Doktorantka jest pierwszym autorem uwidacznia Jej kluczową rolę w ich powstawanie.

Podsumowując, zaprezentowany cykl prac stanowi zbiór ściśle tematycznie powiązanych artykułów, spełniając wymóg Ustawy. Jest też przykładem logicznie zaprojektowanego, interesującego i rzetelnie zrealizowanego projektu badawczego.

Ocena Autoreferatu

Autoreferat Pani mgr Pauliny Borgul rozpoczyna się wstępem, podkreślającym zasadność opracowania szybkich, tanich i prostych metod analizy próbek narkotycznych. Autorka nawiązuje w nim również do szybkich testów kolorymetrycznych oraz zaawansowanych metod analitycznych stosowanych w laboratoriach kryminalistycznych, a następnie przedstawia zalety elektroanalizy mogącej stanowić alternatywę i uzupełnienie dla metod wspomnianych powyżej. Autorka wspomina także o elektrochemii granic fazowych pomiędzy dwoma niemieszającymi się ze sobą roztworami elektrolitów, o woltamperometrii przeniesienia jonu stosowanej do badań ciekłych granic fazowych oraz o możliwości miniaturyzacji układów pomiarowych na granicy faz ciecz-ciecz. Kolejny rozdział Autoreferatu zatytułowany „Cel pracy” powinien zawierać jasno sformułowane tezy badawcze, a w rzeczywistości stał się on mini streszczeniem uzyskanych wyników.

W następnych dwóch rozdziałach Doktorantka przedstawia elektrochemię granic fazowych typu ciecz-ciecz oraz miniaturyzację cieczowych granic fazowych. Następnie opisane zostały obiekty badań, którymi były efedryna, norkokaina i heroina oraz związki stosowane jako wypełniacze ulicznych próbek kokainy, przy czym mgr Borgul skoncentrowała się na tych, które są aktywne na spolaryzowanych granicach cieczowych. Dla każdego z nich przedstawiony został wzór strukturalny oraz krótka charakterystyka obejmująca między innymi właściwości, mechanizm działania, zastosowanie oraz wpływ na organizm ludzki i innych organizmów żywych. Przed przystąpieniem do omawiania uzyskanych wyników Autorka opisała aparaturę badawczą stosowaną przez nią w: 1) badaniach woltamperometrycznych - z uwzględnieniem naczynek stosowanych do badań makro- i mikroskopowych ITIES oraz platformy użytej do badań w kropli, 2) obrazowaniu - mikroskop optyczny, skaningowy mikroskop elektronowy i mikroskopia sił atomowych, 3) innych technikach obejmujących pomiar kąta zwilżania oraz rejestrację widm spektroskopii w podczerwieni.

Kolejny rozdział Autoreferatu poświęcony został elektrochemicznym badaniom wybranych związków na granicy faz niemieszających się roztworów elektrolitów. Badania zostały podzielone na prowadzone w układzie makroskopowym i mikroskopowym. Pierwsze z nich, prowadzone w naczynku czteroelektrodowym, obejmowały pomiary substancji interferujących dających sygnały przejścia międzyfazowego w dostępnym oknie potencjałów oraz heroiny, samej lub w obecności paracetamolu i kofeiny. Badania w układzie mikroskopowym, wykonywane w układzie trójelektrodowym, wykorzystywały innowacyjne platformy, zaprojektowane i wykonane w Zakładzie Elektroanalizy i Elektrochemii Wydziału Chemii Uniwersytetu Łódzkiego, bazujące na nakłutej taśmie poliimidowej czy cienkiej folii aluminiowej lub podstawie umożliwiającej przeprowadzenie pomiarów w kropli fazy wodnej. Wybrane parametry z tych pomiarów takie jak czułość, granice wykrywalności i granice oznaczalności stabelaryzowano w celu zwartego i przejrzystego przedstawienia najistotniejszych wyników.

Trzy ostatnie rozdziały zawierają podsumowanie prowadzonych badań, perspektywy na przyszłość oraz cytowaną literaturę. Należy podkreślić, że przegląd literaturowy opracowany został w rzetelny sposób i w przeważającej większości obejmuje najistotniejsze artykuły w badanym obszarze, wskazując na nieoczywistą umiejętność przedstawienia najważniejszych z punktu widzenia własnej pracy zagadnień z rozległego obszaru teorii i metodyki.

W uzupełniającej części rozprawy doktorskiej przedstawiona jest sylwetka Doktorantki z jej osiągnięciami naukowymi, dydaktycznymi i organizacyjnymi.

Od strony formalno-redakcyjnej, wprowadzenie spełnia wszelkie standardy dla tego typu tekstów. Struktura pracy oraz podział treści są poprawne, logiczne i nie budzą zastrzeżeń. Nieliczne usterki językowe lub interpunkcyjne nie są nawet warte wymieniania i nie obniżają w żaden sposób oceny recenzowanej pracy. Należy podkreślić, że rozprawa doktorska opatrzona jest perfekcyjnie zaprojektowanymi pod względem technicznym rysunkami i schematami, które znacząco podnoszą walory pracy i przyczyniają się do przejrzystego wyjaśnienia czasami trudnych zagadnień. Analiza tekstu rozprawy, a przede wszystkim publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe Doktorantki pozwala stwierdzić, że sformułowane cele naukowe zostały w pełni osiągnięte i wnoszą wiele nowych i cennych elementów do rozwoju współczesnej elektroanalizy chemicznej. Badania przedstawione w pracy mają charakter aplikacyjny, stąd proponowane procedury analityczne są rzetelnie udokumentowane i skomentowane, co umożliwia praktyczne ich zastosowanie do oznaczania różnorodnych substancji psychoaktywnych.

Osiągnięcia pracy

Podsumowując osiągnięcia naukowe mgr Pauliny Borgul należy zauważyć, że celem recenzji przedłożonej rozprawy doktorskiej nie jest ocena Jej dorobku odzwierciedlonego liczbą i jakością opublikowanych prac, ale ocena osiągnięcia naukowego, które w tym przypadku jest rezultatem konsekwentnej realizacji konkretnych pomysłów. Do najważniejszych osiągnięć Doktorantki zaliczam:

- 1) zaproponowanie innowacyjnych sposobów miniaturyzacji granic cieczowych poprzez zastosowanie nakłutej taśmy poliimidowej oraz cienkiej, porowatej folii aluminiowej;
- 2) zastosowanie technologii druku 3D do wytworzenia podstawy z materiału polimerowego (polilaktydu), będącej elementem naczynka elektrochemicznego do badania spolaryzowanych ciekłych granic międzyfazowych, umożliwiającej wykonanie pomiarów w kropli fazy wodnej;
- 3) opracowanie oryginalnych metod detekcji substancji psychotropowych na spolaryzowanych granicach cieczowych;
- 4) wyznaczenie elektrochemicznych, fizykochemicznych oraz farmakologicznych parametrów charakteryzujących substancje interferujące, co pozwoliło na opracowanie wytycznych mogących pomóc w selektywnym wykrywaniu substancji psychoaktywnych w tzw. ulicznych próbkach narkotycznych;
- 5) zaproponowanie procedury doświadczalnej pozwalającej na wyciągnięcie wniosków odnośnie powtarzalności i odtwarzalności pomiarów prowadzonych techniką voltamperometrii przeniesienia jonu.

Ocena całości dorobku Doktorantki

Przedstawiona do oceny dysertacja oparta jest na pięciu publikacjach, a kolejne dwie stanowią dorobek uzupełniający. Sumaryczny IF opublikowanych pięciu artykułów wynosi 41.072. Jest to ponadprzeciętny dorobek, osiągnięty w niecałe trzy lata - prace ukazały się w latach 2020-2022. Natomiast średnia wartość IF przypadająca na pracę, równa 8.214, świadczy o bardzo wysokim poziomie prowadzonych badań oraz ich aktualności. W dorobku naukowym mgr Pauliny Borgul znajduje się również rozdział w recenzowanej monografii (20 punktów MNIe).

Imponująca jest aktywność Doktorantki w zakresie popularyzacji własnych wyników badań, o czym świadczą wystąpienia na 6 konferencjach międzynarodowych i 24 konferencjach krajowych, w formie komunikatów ustnych (jako autor prezentujący – 9 i 7 jako współautor), jak i w formie posterów (jako autor prezentujący – 15 i 25 jako współautor). Mgr Paulina Borgul jest współautorem zgłoszenia patentowego, wykonawcą w grantie finansowanym ze środków Narodowego Centrum Nauki oraz kierownikiem projektu badawczego w ramach doktoranckich grantów Badawczych na Uniwersytecie Łódzkim.

Działalność organizacyjna przejawiała się w pracach na rzecz komitetów organizacyjnych trzech ogólnopolskich sympozjów doktorantów chemii (podczas jednego z nich pełniła rolę przewodniczącej) oraz konferencji naukowej z cyklu Badania Młodych Naukowców, podczas której była moderatorem obrad w jednej z sekcji tematycznej.

Działalność dydaktyczna Pani mgr Pauliny Borgul obejmuje prowadzenie zajęć ze studentami Uniwersytetu Łódzkiego. Pełniła również funkcję opiekuna naukowego podczas realizacji trzech eksperymentalnych prac licencjackich.

Ostatecznie dorobek naukowy na tym etapie kariery jest zdecydowanie ponadprzeciętny, zarówno pod względem ilości publikacji, jak i ich jakości. Z całokształtu działalności naukowej Doktorantki wyłania się ostatecznie obraz zdolnego, młodego naukowca o szerokich zainteresowaniach, zdolnego do konstruktywnej współpracy z wieloma chemikami należącymi do liderów ważnych i aktualnych trendów badawczych.

Uwagi i komentarze do pracy

Po zapoznaniu się z niniejszą rozprawą doktorską nasunęło mi się kilka uwag i pytań odnośnie sposobu prezentacji czy dyskusji wyników. Uwagi krytyczne nie dotyczą spraw merytorycznych lecz są podyktowane chęcią uzyskania dodatkowych informacji uzupełniających lub korygujących prezentowane treści. Na najistotniejsze uwagi oczekuję odpowiedzi podczas publicznej obrony rozprawy doktorskiej.

1. Uważam, że Autoreferat jest zbyt lakoniczny i zabrakło mi w nim, w rozdziałach zatytułowanych "Obiekty badań" oraz "Elektrochemiczne badania wybranych związków na granicy faz niemieszających się elektrolitów", informacji dotyczących modyfikacji ciekłych granic międzyfazowych membranami z włókna szklanego modyfikowanymi polielektrolitami techniką LBL. Proszę o wyjaśnienie.
2. W rozdziale Autoreferatu zatytułowanym "Elektrochemia granic fazowych typu ciecz-ciecz" nie umieszczono odnośników literaturowych przy przedstawianych zależnościach matematycznych.
3. W Autoreferacie zdarzają się puste fragmenty stron spowodowane "spontanicznym" przeniesieniem grafiki. Należy tego unikać, nawet kosztem dzielenia akapitów.

4. Biorąc pod uwagę, że prezentacje ustne i posterowe były wieloautorskie, przydatne byłoby zaznaczenie, które wystąpienia Doktorantka prezentowała osobiście, a w których brała udział tylko w przygotowaniu. Założenie recenzenta, że pierwszy autor jest autorem prezentującym, nie musi być założeniem trafnym.
5. Czy wykrywalne wartości norkokainy w moczu są realistyczne? Jakie są prawdopodobne stężenia metabolitu w moczu osoby używającej kokainy? Należałoby porównać wydajność zastosowanej metody z innymi alternatywnymi metodami wykrywania tego związku.
6. W przypadku stosowania mikrointerfejsów techniki różnicowe, np. pulsowa woltamperometria różnicowa, są szczególnie korzystne w porównaniu z woltamperometrią cykliczną, zwłaszcza do celów elektroanalitycznych. Podczas gdy ta ostatnia może dawać słabo zdefiniowane sygnały sigmoidalne (jak na Rysunku 6 w czwartej pracy przedłożonej do oceny), tą pierwszą można otrzymać sygnały w kształcie piku o większej rozdzielczości i czułości. Czy Doktorantka rozważała zastosowanie innych metod elektroanalitycznych?

Pomimo moich powyższych uwag, mających charakter dyskusyjny, chciałabym podkreślić duże znaczenie naukowe przeprowadzonych badań i ocenić recenzowaną przeze mnie pracę doktorską bardzo wysoko. Zawiera ona dużo wartościowych i oryginalnych wyników mających charakter poznawczy i poszerzających dotychczasowy stan wiedzy. Uważam, że Pani mgr Paulina Borgul konsekwentnie zrealizowała zamierzone cele. Wykazała się zarówno dobrą znajomością wielu technik badawczych oraz umiejętnością ich właściwego zastosowania, jak również odpowiednią interpretacją uzyskanych wyników.

Wniosek końcowy

W mojej ocenie rozprawa doktorska Pani mgr Pauliny Borgul stanowi oryginalne rozwiązanie kilku kluczowych problemów analitycznych i badawczych, potwierdza ogólną wiedzę teoretyczną Doktorantki, a także umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Z pewnością spełnia wszystkie wymagania odpowiednich przepisów prawnych i zwyczajowych stawianych pracom doktorskim. W związku z tym zwracam się do Komisji Uniwersytetu Łódzkiego do spraw stopni naukowych w dyscyplinie nauki chemiczne z wnioskiem o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Biorąc pod uwagę poziom trudności podjętej tematyki badawczej i zastosowanych metod, zakres i innowacyjność przedsięwziętych badań, a także bardzo przekonujące wyniki, mogące aspirować do najlepszych na świecie dla rozważanego obszaru badawczego, **wnioskuje również o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pani mgr Pauliny Borgul.**

Monika Kowmowicz