



Prof. dr hab. inż. Grzegorz Łota
WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ
Instytut Chemii i Elektrochemii Technicznej
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań, tel. +48 61 665 2158
e-mail: grzegorz.lota@put.poznan.pl

Poznań, 12.09.2026 r.

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Pana mgr. Bartłomieja Bartona

„Elektrochemiczne narzędzia diagnostyczne w pomiarach gazowego nadtlenu wodoru”

wykonanej na Wydziale Chemii Uniwersytetu Łódzkiego

pod kierunkiem

• dr. hab. Dariusza Guziejewskiego, prof. UŁ

Wstęp

Nadtlenek wodoru należy do najważniejszych przedstawicieli reaktywnych form tlenu, odgrywających istotną rolę w procesach biologicznych, medycznych, przemysłowych i środowiskowych. Związek ten, w zależności od stężenia oraz warunków występowania, może pełnić funkcję cząsteczki sygnałowej zaangażowanej w regulację procesów komórkowych lub stanowić czynnik odpowiedzialny za indukowanie stresu oksydacyjnego. W ostatnich latach obserwuje się wyraźny wzrost zainteresowania metodami oznaczania nadtlenu wodoru w fazie gazowej. Jest to związane zarówno z możliwością wykorzystania tego związku jako biomarkera w analizie wydychanego powietrza, jak również z potrzebą monitorowania procesów technologicznych oraz oceny zagrożeń wynikających z obecności materiałów nadtlenkowych. Należy jednak podkreślić, że analiza H_2O_2 w fazie gazowej jest zadaniem znacznie bardziej wymagającym niż jego oznaczanie w roztworach. Wynika to z

konieczności uwzględnienia szeregu dodatkowych zjawisk, takich jak transport analitu, procesy sorpcji, przechodzenie przez granicę faz oraz zapewnienie stabilnej, selektywnej i powtarzalnej odpowiedzi elektrochemicznej.

W powyższym kontekście należy stwierdzić, że tematyka podjęta przez Pana mgr. Bartłomieja Bartona jest aktualna, istotna z punktu widzenia rozwoju elektrochemii analitycznej oraz w pełni uzasadniona naukowo. Doktorant podjął ambitne zadanie opracowania układów elektrochemicznych przeznaczonych do bezpośredniego oznaczania nadtlenu wodoru w fazie gazowej. W realizacji tego celu wykorzystał zarówno klasyczne elektrody laboratoryjne, jak i elektrody sitodrukowane, a także rozwiązania bazujące na jonach miedzi(II), warstwach polielektrolitowych, mediatorach immobilizowanych na powierzchni elektrody oraz koncepcji granicy trzech faz. Problematyka ta ma niewątpliwie charakter interdyscyplinarny i obejmuje zagadnienia związane zarówno z kinetyką procesów elektrodowych, jak i transportem masy w złożonym układzie gaz–ciecz–ciało stałe. Na szczególne podkreślenie zasługuje fakt, że Autor nie ograniczył się do badań o charakterze poznawczym i mechanistycznym, lecz podjął również próbę opracowania rozwiązań o potencjale aplikacyjnym, ukierunkowanych na miniaturyzację systemów pomiarowych oraz możliwość prowadzenia oznaczeń w czasie rzeczywistym. Tak sformułowany cel badawczy należy uznać za wartościowy zarówno z naukowego, jak i praktycznego punktu widzenia.

Ocena merytoryczna rozprawy

Recenzowana rozprawa została przedstawiona w formie cyklu publikacyjnego uzupełnionego obszernym autoreferatem. W części wprowadzającej Autor omawia właściwości nadtlenu wodoru, jego znaczenie biologiczne i aplikacyjne oraz przedstawia przegląd metod analitycznych stosowanych do jego oznaczania, ze szczególnym

uwzględnieniem technik elektrochemicznych. Wskazując ograniczenia klasycznych rozwiązań przeznaczonych głównie do analizy próbek ciekłych, Doktorant uzasadnia potrzebę opracowania układów umożliwiających bezpośrednią detekcję H_2O_2 w fazie gazowej. Cel rozprawy został sformułowany w sposób jasny i precyzyjny i obejmuje opracowanie przenośnych, szybkich, precyzyjnych oraz niezawodnych metod elektrochemicznego oznaczania gazowego nadtlenu wodoru wraz z identyfikacją czynników determinujących właściwości analityczne projektowanych sensorów.

Podstawę rozprawy stanowią cztery publikacje naukowe dokumentujące kolejne etapy realizacji programu badawczego. Trzy pierwsze zostały opublikowane w czasopismach o wysokim współczynniku oddziaływania (Journal of Electroanalytical Chemistry, Ionics, Electroanalysis). Czwarta praca w momencie dostarczenia dysertacji miała status wystana do czasopisma (Microchemical Journal). Początkowe prace koncentrowały się na wykorzystaniu jonów miedzi(II) w obecności kwasu poliakrylowego jako mediatora w procesie elektroredukcji nadtlenu wodoru. W dalszej kolejności zakres badań rozszerzono o komercyjne elektrody sitodrukowane oraz modyfikatory powierzchniowe, takie jak ftalocyjanina kobaltu(III) i błękit pruski. Następnie przeprowadzono analizę wpływu polielektrolitów o zróżnicowanych właściwościach chemicznych na przebieg procesów zachodzących w układach zawierających jony Cu^{2+} i H_2O_2 . Finalnym etapem badań było opracowanie układu trójfazowego, w którym elektroda badana pozostaje jednocześnie w kontakcie z elektrolitem i fazą gazową, co pozwala ograniczyć etap pośredniego rozpuszczania analitu w objętości roztworu i skrócić czas odpowiedzi sensora.

Za jedno z istotnych osiągnięć rozprawy należy uznać wykazanie, że obecność kwasu poliakrylowego wpływa na przebieg procesów redoks miedzi oraz stabilizuje formy pośrednie związane z układem $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$, prowadząc do wzmocnienia odpowiedzi elektrochemicznej związanej z redukcją H_2O_2 . Na podkreślenie zasługuje fakt, że Autor nie ograniczył się

do rejestracji sygnału analitycznego, lecz podjął próbę interpretacji obserwowanych zjawisk poprzez analizę wpływu składu elektrolitu na kształt woltamperogramów i mechanizm zachodzących procesów. Szczególnie interesująca jest propozycja mechanizmu regeneracyjnego, w którym produkty reakcji elektrochemicznej uczestniczą w chemicznym etapie przemian nadtlenu wodoru. Taka interpretacja stanowi wartościowy wkład do dyskusji nad rolą jonów miedzi w funkcjonowaniu projektowanego sensora.

Kolejnym wartościowym aspektem pracy jest wykorzystanie elektrod sitodrukowanych. Z punktu widzenia potencjalnych zastosowań praktycznych jest to kierunek w pełni uzasadniony, ponieważ elektrody SPE cechują się niskim kosztem wytwarzania, dobrą powtarzalnością, łatwością miniaturyzacji oraz możliwością konstrukcji sensorów jednorazowego użytku. Doktorant przeprowadził porównanie elektrod niemodyfikowanych z elektrodami modyfikowanymi ftalocyjaniną kobaltu(II) i błękitem pruskim, wykazując, że wzrost aktywności elektrokatalitycznej materiału powierzchniowego nie zawsze przekłada się na poprawę wszystkich parametrów analitycznych. Na szczególną uwagę zasługuje obserwacja synergistycznego oddziaływania błękitu pruskiego i jonów Cu^{2+} , które prowadzi do zwiększenia sygnału analitycznego podczas oznaczania gazowego H_2O_2 .

Ważnym elementem badań jest także analiza wpływu rodzaju polielektrolitu na właściwości układu pomiarowego. Autor porównał działanie PAA, pAAmAA oraz pAMPS, wykazując istotny wpływ charakteru grup funkcyjnych i zdolności kompleksowania jonów miedzi na przebieg reakcji elektrodowych. Najkorzystniejsze rezultaty uzyskano dla pAMPS, który ograniczał nadmierne oddziaływania z jonami Cu^{2+} , zachowując jednocześnie korzystne warunki transportu i sorpcji analitu. Stanowi to przykład racjonalnego projektowania układu pomiarowego opartego na świadomym doborze materiałów i analizie zależności między ich właściwościami chemicznymi a odpowiedzią elektrochemiczną.

Najbardziej oryginalnym osiągnięciem rozprawy jest, moim zdaniem, opracowanie koncepcji pomiaru wykorzystującej granicę trzech faz. W przeciwieństwie do klasycznych rozwiązań, wymagających wcześniejszego rozpuszczenia gazowego analitu w elektrolicie, zaproponowany układ wykorzystuje fragment powierzchni elektrody pozostający w bezpośrednim kontakcie z fazą gazową przy jednoczesnym zachowaniu przewodnictwa jonowego dzięki kontaktowi z elektrolitem. Takie rozwiązanie pozwoliło znacząco skrócić czas odpowiedzi sensora oraz obniżyć granicę wykrywalności. W kolejnych etapach badań zastosowano klasyczną SWV, elektrochemiczną spektroskopię impedancyjną oraz różnicową woltamperometrię fali prostokątnej, uzyskując bardzo niskie wartości granicy wykrywalności, które według danych przedstawionych w rozprawie osiągają poziom rzędu $10^{-15} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Wynik ten jest niewątpliwie imponujący i świadczy o wysokiej czułości opracowanego rozwiązania, choć jednocześnie wymaga krytycznej analizy i ostrożnej interpretacji, do czego odniosę się w dalszej części recenzji.

Pozytywnie oceniam również aktywność naukową Doktoranta wykraczającą poza zakres prezentowanego cyklu publikacyjnego. Obejmuje ona współautorstwo trzech dodatkowych publikacji naukowych, dwa zgłoszenia patentowe, udział w projekcie NCN OPUS LAP, realizację dwóch zagranicznych staży naukowych (w Skopje oraz Narodowym Instytucie Chemii w Lublanie), uczestnictwo w szkołach letnich, aktywność konferencyjną oraz zaangażowanie organizacyjne. Przedstawiony dorobek wskazuje, że rozprawa doktorska stanowi element konsekwentnie realizowanego rozwoju naukowego, a nie jedynie pojedyncze zadanie badawcze.

Uwagi do pracy

Mimo że rozprawa prezentuje wysoki poziom naukowy i zawiera szereg wartościowych wyników, podczas jej lektury nasunęło mi się kilka uwag i pytań o charakterze dyskusyjnym. Dotyczą one przede wszystkim

interpretacji mechanizmów odpowiedzialnych za obserwowane efekty analityczne oraz granic stosowalności opracowanych układów pomiarowych.

Pierwsza kwestia odnosi się do interpretacji wzrostu sygnału prądowego jako konsekwencji mechanizmu regeneracyjnego obejmującego układ $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ i nadtlenek wodoru. Na podstawie przedstawionych zmian kształtu woltamperogramów taka interpretacja wydaje się uzasadniona, nie można jednak uznać jej za całkowicie jednoznaczną. W badanym układzie mogą bowiem równocześnie zachodzić procesy elektroredukcji jonów miedzi, reakcje chemiczne H_2O_2 z jonami Cu^+ , bezpośrednia redukcja nadtlenu wodoru oraz reakcje uboczne prowadzące do powstawania reaktywnych form tlenu. Czy Doktorant rozważał wykonanie eksperymentów pozwalających na ilościowe rozdzielenie udziału procesu mediowanego od bezpośredniej elektroredukcji H_2O_2 ?

Druga uwaga dotyczy roli kwasu poliakrylowego. Autor wskazuje zarówno na stabilizację form Cu^+ , jak i na sorpcyjne właściwości warstwy polimerowej. Są to jednak dwa odmienne mechanizmy wpływające na odpowiedź układu. Pierwszy z nich oddziałuje na równowagi kompleksowania oraz kinetykę procesów redoks, drugi natomiast może prowadzić do zwiększenia lokalnego stężenia analitu w pobliżu powierzchni elektrody. Warto byłoby zatem jednoznacznie określić, który z tych efektów odgrywa dominującą rolę podczas oznaczania gazowego H_2O_2 ?

Kolejne pytanie odnosi się do porównania właściwości PAA, pAAmAA oraz pAMPS. Autor trafnie wskazuje, że najkorzystniejsze parametry analityczne uzyskano dla pAMPS. Należy jednak pamiętać, że zmiana rodzaju polielektrolitu wpływa jednocześnie na wiele parametrów układu, takich jak przewodnictwo jonowe, lokalne pH, zdolność sorpcji H_2O_2 , siła oddziaływania z jonami miedzi czy charakterystyka transportu masy. W konsekwencji przypisanie obserwowanej poprawy pojedynczemu czynnikowi może być pewnym uproszczeniem. Czy Autor wykonywał pomiary przewodnictwa lub analizę parametrów impedancyjnych dla

poszczególnych układów? Wyniki takich badań mogłyby pomóc w bardziej jednoznacznym wyjaśnieniu obserwowanych różnic.

Osobnego komentarza wymaga zastosowanie błękitu pruskiego. Materiał ten jest powszechnie uznawany za bardzo efektywny elektrokatalizator redukcji nadtlenu wodoru. W prezentowanych badaniach jego obecność istotnie wzmacnia odpowiedź analityczną, szczególnie w połączeniu z jonami Cu^{2+} . Czy w takim układzie możliwe jest jednoznaczne rozdzielanie wkładu katalitycznego błękitu pruskiego od efektu mediacji realizowanego przez układ $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$? Jeżeli oba procesy przebiegają równolegle, obserwowany efekt synergiczny może wynikać nie tylko z sumowania aktywności katalitycznych, ale również ze zmian lokalnego potencjału, transportu masy lub stanu redoks warstwy modyfikującej.

W przypadku elektrod modyfikowanych ftalocyjaniną kobaltu obserwowano bardziej złożone odpowiedzi elektrochemiczne, których interpretacja okazała się utrudniona. Z punktu widzenia recenzenta jest to interesujący wynik, wskazujący, że wysoka aktywność elektrokatalityczna nie zawsze przekłada się na prostą i użyteczną odpowiedź analityczną. Czy pogorszenie selektywności wynikało wyłącznie z nakładania się procesów redoks, czy również ze zmian efektywnej powierzchni aktywnej elektrody oraz kinetyki transportu analitu przez warstwę CoPc?

Najwięcej pytań budzi proponowany układ trzech faz. Jest to niewątpliwie najbardziej oryginalny element rozprawy, jednak jego działanie wymaga bardzo precyzyjnego zdefiniowania geometrii obszaru aktywnego. W rzeczywistym układzie granica gaz-ciecz-elektroda nie stanowi idealnej linii, lecz obszar zależny od zwilżalności powierzchni, chropowatości elektrody, kąta kontaktu oraz ilości zastosowanego elektrolitu. Nawet niewielkie różnice w stopniu zanurzenia elektrody lub położeniu menisku mogą wpływać na efektywną powierzchnię aktywną i tym samym na wartość rejestrowanego sygnału. W jaki sposób kontrolowano powtarzalność geometrii granicy trzech faz i czy badano wpływ głębokości zanurzenia elektrody na odpowiedź sensora?

Z tym zagadnieniem wiąże się kolejna kwestia. W układzie trójfazowym nadtlenek wodoru może docierać do elektrody bezpośrednio z fazy gazowej, jednak część analitu musi jednocześnie rozpuszczać się w cienkiej warstwie elektrolitu obecnej przy powierzchni elektrody. W takim wypadku, czy mierzona jest rzeczywiście zawartość H_2O_2 w fazie gazowej, czy raczej jego lokalne stężenie ustalone na granicy gaz-ciecz zgodnie z równowagą podziału? Ponieważ do przeliczania stężeń wykorzystano prawo Henry'ego, interesujące byłoby omówienie stopnia spełnienia założenia równowagi przy krótkich czasach ekspozycji oraz potencjalnego wpływu temperatury, wilgotności czy składu matrycy gazowej na uzyskiwane wyniki.

Kolejna uwaga odnosi się do bardzo niskich granic wykrywalności deklarowanych dla opracowanego sensora. Osiągnięcie wartości LOD rzędu $10^{-15} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ należy uznać za wynik wyjątkowo interesujący, jednak przy takim poziomie stężeń szczególnego znaczenia nabierają takie czynniki jak czystość odczynników, tło elektrochemiczne, adsorpcja analitu na ściankach aparatury, efekt pamięci układu czy sposób wyznaczania rzeczywistego stężenia H_2O_2 w fazie gazowej. Warto byłoby wyraźnie rozróżnić instrumentalną granicę wykrywalności od praktycznej granicy oznaczalności. Czy wartość LOD wyznaczono wyłącznie na podstawie zależności statystycznych, czy też potwierdzono eksperymentalnie możliwość wiarygodnego oznaczania próbek o stężeniach odpowiadających tej granicy?

W pracy przedstawiono bardzo dobrą liniowość krzywych kalibracyjnych oraz niskie wartości względnego odchylenia standardowego. Brakuje mi jednak szerszej analizy odtwarzalności między różnymi elektrodami. W przypadku sensorów opartych na elektrodach sitodrukowanych istotne jest rozróżnienie pomiędzy powtarzalnością kolejnych pomiarów wykonywanych na tej samej elektrodzie a odtwarzalnością uzyskiwaną dla różnych egzemplarzy elektrod lub różnych serii produkcyjnych. Z perspektywy ewentualnych zastosowań praktycznych drugi z wymienionych parametrów wydaje się równie ważny. Czy Doktorant

dysponuje wynikami umożliwiającymi ocenę zmienności odpowiedzi dla kilku niezależnych elektrod SPE lub niezależnie przygotowanych warstw modyfikujących?

Ostatnia uwaga dotyczy trwałości oraz możliwości regeneracji sensora. Część prezentowanych układów wykorzystuje polimery, jony miedzi oraz warstwy modyfikujące, które podczas wielokrotnych cykli redoks mogą ulegać stopniowej degradacji lub zmianom strukturalnym. Chociaż Doktorant wykazał dobrą stabilność w seriach pomiarowych, z punktu widzenia praktycznych zastosowań równie istotna jest stabilność długoterminowa. Czy prowadzono badania odpowiedzi elektrod po kilku dniach lub tygodniach przechowywania? W przypadku sensorów jednorazowych zagadnienie to wiąże się z określeniem okresu przydatności do użycia, natomiast dla układów wielokrotnego wykorzystania z możliwością regeneracji powierzchni po ekspozycji na nadtlenek wodoru.

Ocena i wniosek końcowy

Powyższe uwagi mają charakter dyskusyjny i nie wpływają na wysoką ocenę pracy. Biorąc pod uwagę wartość naukową przedstawionych wyników, ich oryginalność, spójność tematyczną oraz zakres wykonanych badań, recenzowaną rozprawę doktorską oceniam pozytywnie. W związku z powyższym uważam, że Pan mgr Bartłomiej Barton jest przygotowany do dalszej pracy naukowej, a recenzowana rozprawa w pełni spełnia kryteria ustawowe i powinna być procedowana w dalszych etapach postępowania przewodu doktorskiego i uzyskania stopnia naukowego doktora (Ustawa z dnia 20 lipca 2018 r. - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce, tekst jednolity: Dz. U. z 2024 r. poz. 1571 z późniejszymi zmianami). Zwracam się z uprzejmą prośbą do Komisji Uniwersytetu Łódzkiego ds. stopni naukowych w dyscyplinie nauki chemiczne z wnioskiem o przyjęcie pracy i dopuszczenie Pana mgr. inż. Bartłomieja Bartona do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie, biorąc pod uwagę wysoką wartość naukową ocenianej pracy i dorobek Doktoranta, stawiam wniosek o jego wyróżnienie.

A handwritten signature in blue ink, consisting of a stylized 'A' followed by a horizontal line and a loop.