

**UMCS**

prof. dr hab. Małgorzata Grabarczyk  
Katedra Chemii Analitycznej  
Instytut Nauk Chemicznych  
Wydział Chemii UMCS w Lublinie

Lublin 27.07.2020

**Recenzja rozprawy doktorskiej magister Magdaleny Karoliny  
Jakubczyk pt. „Właściwości elektrochemiczne wybranych  
konserwantów oraz ich woltamperometryczne oznaczanie w  
preparatach farmaceutycznych i kosmetycznych”**

Przedmiotem recenzji jest rozprawa doktorska magister Magdaleny Karoliny Jakubczyk, która została zrealizowana w Katedrze Chemii Analitycznej na Wydziale Nauk Ścisłych i Przyrodniczych na kierunku chemia Uniwersytetu Jana Kochanowskiego w Kielcach, pod kierunkiem dr. hab. Sławomira Michałkiewicza prof.-UJK. Celem pracy było opracowanie oraz optymalizacja woltamperometrycznych procedur oznaczania wybranych konserwantów w preparatach farmaceutycznych i kosmetycznych. Uważam, że cel ten został w pełni zrealizowany, a uzyskane efekty są całkowicie satysfakcjonujące.

Różnorodność dostępnych obecnie na rynku kosmetyków jest olbrzymia, co powoduje, że konkurencja w tej branży również jest ogromna. Firmy „walcząc” o klienta starają się aby ich produkty zapewniające piękny i zdrowy wygląd miały między innymi coraz dłuższy termin ważności. Jak zaznacza Autorka w swojej dysertacji wiąże się to z wprowadzaniem do zarówno kosmetyków jak i farmaceutyków odpowiednich konserwantów. Coraz powszechniejsze zastosowanie środków konserwujących w przemyśle kosmetycznym i farmaceutycznym oraz świadomość możliwości ich



szkodliwego wpływu na organizm człowieka sprawiają, że stają się one coraz częściej przedmiotem zainteresowania wielu naukowców. I właśnie tym zagadnieniem zajęła się także magister Magdalena Jakubczyk, która za cel swoich badań postawiła sobie opracowanie nowych elektrochemicznych procedur umożliwiających szybkie i bezpośrednie oznaczanie konserwantów zarówno w kosmetykach jak i farmaceutykach. Z całym przekonaniem uważam, że wybrana przez magister Magdalenę Jakubczyk tematyka jest istotna na polu naukowym i wnosi duży wkład do bardzo aktualnych zagadnień.

Rozprawa doktorska mgr Magdaleny Jakubczyk składa się z czterech głównych rozdziałów i łącznie ze streszczeniem, wykazem osiągnięć naukowym i aneksem zawierającym oświadczenia współautorów publikacji będących podstawą rozprawy oraz tekstami publikacji stanowiących podstawę rozprawy obejmuje 167 stron. Dysertacja opiera się na pięciu artykułach naukowych, opublikowanych w prestiżowych czasopismach z bazy *Journal Citation Reports (JCR)*, których łączny IF wynosi 8,119, co daje średni IF na pracę ponad 1,6. Według listy MNiSW (z 18 grudnia 2019 r.) łączna liczba punktów prac stanowiących podstawę dysertacji doktorskiej wynosi 260. Cykl ten zawiera ściśle powiązane tematycznie publikacje, co jest dowodem logicznego i kompleksowo opracowanego planu badawczego, zrealizowanego przez Doktorantkę.

Chciałabym podkreślić, że w większości artykułów mgr Magdalena Jakubczyk jest pierwszym autorem, co świadczy o Jej wiodącym w nich udziale. Dowodzą tego również informacje zamieszczone w złożonych przez Nią oświadczeniach, z których dowiadujemy się, że Doktorantka we wszystkich pracach przeprowadziła pomiary woltamperometryczne, a w jednej z nich również chromatograficzne, opracowała uzyskane wyniki oraz współredagowała manuskrypty. W dwóch chronologicznie ostatnich pracach Doktorantka była autorem korespondencyjnym i była odpowiedzialna za kontakt z czasopismem, co wiąże się z dyskusjami z recenzentami opublikowanych prac. Wzrost udziału Autorki w opublikowanych artykułach wyraźnie widać w procentowym jego wyrażeniu, które zmieniało się od 40, poprzez 60 aż do 70%.



W tym miejscu chciałaby zaznaczyć, że recenzowanie pracy doktorskiej opartej na cyklu jednotematycznych publikacji jest dużym ułatwieniem dla recenzenta, gdyż prezentowane wyniki, ich interpretacja, dyskusja i wnioski były już przedmiotem wnikliwej oceny innych, kompetentnych osób z międzynarodowego środowiska naukowego. Szczególnie, że prace opublikowane zostały w renomowanych czasopismach elektrochemicznych z bazy JCR, między innymi takich jak: *International Journal of Electrochemical Science* czy też *Journal of the Electrochemical Society*.

W dysertacji zamieszczony jest także wykaz pozostałego dorobku naukowego mgr Magdaleny Jakubczyk, z wykazem pozostałych publikacji z Jej współautorstwem: 1 artykuł w czasopiśmie z bazy JCR, 10 rozdziałów w monografiach naukowych, 4 recenzowane publikacje pokonferencyjne. Na wyróżnienie zasługuje również bardzo aktywny udział Doktorantki w konferencjach zarówno międzynarodowych, na których zaprezentowała swój dorobek w postaci 1 referatu i 3 komunikatów, jak i krajowych, na których zaprezentowała swój dorobek w postaci 13 referatów i 19 komunikatów. Daje to łącznie 36 wystąpień na konferencjach, co jak uważam jest bardzo dużym osiągnięciem i świadczy o dużym zaangażowaniu w promowaniu uzyskanych wyników badań naukowych. Chciałabym dodać, że dwa z wygłoszonych referatów zostały wyróżnione przez organizatorów konferencji, co świadczy o ich wysokim poziomie naukowym i zdobyciu przez Doktorantkę umiejętności prezentowania uzyskanych badań przed innymi naukowcami. Szkoda, że Autorka nie podała tytułów wszystkich wystąpień oraz nie zaznaczyła, które wystąpienia prezentowała osobiście, a w których brała udział tylko w przygotowaniu.

Na podkreślenie zasługuje bardzo aktywny udział Doktorantki w wielu różnych projektach finansowanych przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego, mgr Magdalena Jakubczyk była współwykonawcą w aż czterech takich projektach w latach 2014-2015, 2016-2017, 2019 i 2020. Oprócz tego Doktorantka była kierownikiem dwóch projektów, które jak sądząc z tytułów („Właściwości elektrochemiczne oraz voltamperometryczne oznaczanie substancji konserwujących w preparatach farmaceutycznych i kosmetycznych”, „Elektroanaliza substancji biochemicznie



aktywnych w kosmetykach oraz farmaceutykach”) były ściśle związane z tematyką recenzowanej dysertacji. Projekty te były finansowane przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego oraz ze środków Prorektora ds. Nauki i Współpracy z Zagranicą. W tym miejscu chciałabym dodać, że Doktorantka uzyskała Nagrodę Rektora „Prodomus” w sekcji nauk ścisłych i przyrodniczych na kierunku chemia Uniwersytetu Jana Kochanowskiego w Kielcach, co również potwierdza wysoki poziom prowadzonych przez Nią badań.

Na duże uznanie zasługuje także współautorstwo Doktorantki w dwóch patentach, które jak wiadomo w wymierny sposób przyczynią się do uzyskania dodatkowych punktów podczas ewaluacji Uniwersytetu Jana Kochanowskiego w Kielcach.

Przechodząc do oceny samej dysertacji chciałabym przedstawić następujące podsumowanie. Załączone artykuły, na których oparta jest oceniana rozprawa poprzedza charakterystyka obiektów badań czyli parabenów, fenoksytanolu oraz syntetycznych antyutleniaczy, którymi były butylohydroksyanizol oraz butylohydroksytoluen. Autorka dokonała również przeglądu literatury pod kątem właściwości elektrochemicznych oraz oznaczania tych związków. Uważam, że materiał został bardzo dobrze zebrany i w umiejętny i zwięzły a zarazem jasny i klarowny sposób przedstawiony. Jest to bardzo ważne, gdyż pozwala czytelnikowi zapoznać się z aktualną wiedzą związaną z tematyką dysertacji, co umożliwia dokonania rzetelnej oceny rezultatów badań uzyskanych przez Doktorantkę. Zaprezentowana bibliografia obejmuje 229 pozycji, zarówno tych o fundamentalnym znaczeniu, jak i artykuły najnowsze z ostatnich lat. Na podkreślenie zasługuje fakt, że tak bogata bibliografia została zaprezentowana wraz z podaniem tytułu każdej pozycji literaturowej, co wymagało od Doktoranta większego nakładu pracy, lecz dzięki temu rozprawa zyskała na wartości. Z satysfakcją stwierdzam, że Doktorantka dokonała właściwego wyboru literatury, a podjęta na podstawie cytowanych pozycji dyskusja potwierdza umiejętność krytycznej analizy dostępnej wiedzy dotyczącej tematyki doktoratu. Bardzo użyteczny jest również umieszczony na początku dysertacji ułożony alfabetycznie wykaz używanych skrótów, z podaniem pełnych nazw zarówno w języku polskim jak i angielskim.



W rozdziale drugim Autorka opisuje metodykę badań, z uwzględnieniem techniki woltamperometrycznej, środowiska prowadzonych badań oraz analizy statystycznej wyników. Tą część wprowadzającą również oceniam bardzo wysoko i uważam, że została bardzo dobrze przedstawiona.

Najważniejszy pod kątem oceny merytorycznej pracy jest rozdział trzeci, w którym Autorka prezentuje komentarz do cyklu publikacji będących podstawą rozprawy. Tutaj również w sposób zwięzły a zarazem klarowny można zapoznać się z najważniejszymi osiągnięciami Doktorantki opisanymi w publikacjach, na których opiera się rozprawa, do których należy między innymi określenie właściwości elektrochemicznych związków będących przedmiotem badań. Autorka dowiodła, że:

- mieszanina lodowatego kwasu octowego oraz acetonitrylu jest dogodnym rozpuszczalnikiem mieszanym do badania właściwości elektrochemicznych parabenów, fenoksyetanolu i antyutleniaczy syntetycznych;
- proces anodowego utleniania w/w analitów w określonych warunkach ma charakter dyfuzyjny, quasiodwracalny lub nieodwracalny;
- produkty utleniania w/w analitów są nietrwałe i ulegają homogenicznym reakcjom następczym.

Określenie powyższych właściwości elektrochemicznych było podstawą do opracowania przez Doktorantkę prostych, szybkich, tanich a zarazem precyzyjnych i dokładnych procedur charakteryzujących się niskimi granicami wykrywalności i oznaczalności oraz szerokimi zakresami liniowości. To osiągnięcie jest najbardziej przełomowe w przypadku fenoksyetanolu, ponieważ jest to pierwsza opisana w literaturze elektrochemiczna procedura oznaczania tego związku. W opracowanych procedurach Autorka stosowała szereg różnych elektrod pracujących aby uzyskać jak najlepsze parametry analityczne. I tak, do badań wykorzystane były następujące elektrody: mikro i makroelektroda platynowa, mikroelektroda z włókna węglowego oraz elektroda z węgla szklanego.

Na podkreślenie zasługuje fakt, że wszystkie opracowane procedury pozwoliły wyeliminować etap wydzielenia z matrycy, który to etap jest konieczny w procedurach



przeprowadzanych za pomocą innych technik. A jak wiadomo wydzielenie analitu z matrycy jest często czasochłonne, wymaga stosowania dodatkowej aparatury i może wpływać na zwiększenie błędów oznaczeń. Aplikacyjność opracowanych procedur została potwierdzona w wyniku zakończonych pełnym sukcesem analiz próbek rzeczywistych, takich jak szeroka gama kosmetyków i farmaceutyków.

Czytając recenzowaną pracę nasunęły mi się pewne uwagi i pytania:

- W pracy Autorka pisze, że chloran(VII) sodu użyty był jako elektrolit podstawowy. Moim zdaniem poprawniej by było, że chloran(VII) sodu rozpuszczony w mieszaninie kwasu octowego i acetonitrylu, gdyż ona również wpływa na przewodnictwo roztworu.
- str. 46 - Autorka pisze: „*Obecnie jednak ze względu na toksyczne właściwości tego pierwiastka, stosowane są elektrody o zmodyfikowanej budowie, m.in. kropłowa elektroda rtęciowa o kontrolowanym wzroście kropli...*”. Moim zdaniem elektroda ta wykorzystywana była już od dawna a obecnie niestety odchodzi się od takich elektrod.
- str. 47 - Autorka opisując technikę woltamperometryczną pisze: „*Dobór materiału elektrody pracującej oparty jest na wartości potencjału reakcji redoks*”. Oczywiście zgadzam się z tym ale należy dodać wyrażenie *między innymi*, ponieważ również inne czynniki mają wpływ na dobór materiału elektrody.
- str. 49 i 50 - Autorka używa skrótu dla metody Cyclic Voltamperometry - CVA powinno być CV.
- str. 51 - Autorka pisze: „*Wirująca elektroda dyskowa (ang. Rotating Disk Electrode, RDE) to technika woltamperometrii*”. W tym miejscu nie zgodziłabym się z tym zdaniem. Uważam, że użycie tutaj sformułowania technika jest mylące, ponieważ RDE to rodzaj elektrody wskazującej na rodzaj transportu do niej a nie technika. Zaś elektroda RDE może być stosowana w różnych technikach woltamperometrycznych np. LSV, DPV itd.
- str. 51 - Autorka pisze: „*Konsekwencją tego jest transport depolaryzatora do powierzchni elektrody nie tylko na drodze dyfuzji, ale i konwekcji. Ten dodatkowy rodzaj transportu skutkuje osiągnięciem warunków stacjonarnych...*”. Chyba zabrakło w tym zdaniu słowa np. *szybszym* osiągnięciem warunków stacjonarnych, gdyż bez konwekcji też uzyskuje się warunki stacjonarne.



- Autorka używa określenia odnajdywalność (R), którą podaje jako element statystycznej analizy w Tabeli 9 str. 56. Muszę przyznać, że pierwszy raz spotkałam się z takim określeniem. Zazwyczaj stosunek oznaczonej ilości do deklarowanej ilości analitu w próbce określa się jako odzysk lub procent odzysku jeżeli mnożymy przez 100%.
- str. 66 - Autorka pisze, że badała wpływ interferentów w ilościach 10-krotnie przewyższających stężenia badanych konserwantów. Chciałabym się zapytać jakie są w próbkach rzeczywistych ilości tych substancji w stosunku do konserwantów.
- Chciałabym podkreślić, że naprawdę jestem pod wrażeniem idealnych krzywych zarejestrowanych podczas analizy próbek rzeczywistych zaprezentowanych na Rys. 17. Chciałabym zapytać czy Autorka badała kosmetyki czy też farmaceutyki, nazwijmy to „trudniejsze” do analizy ?
- Chciałabym zapytać czy Autorka próbowała oznaczać jakieś jeszcze inne konserwanty niż te opisane w pracy oraz czy były próby pomiarów z wykorzystaniem innych elektrod pracujących niż te opisane w pracy ?

Mimo poczynionych drobnych uwag pracę oceniam bardzo wysoko, a część z poruszonych przeze mnie zagadnień ma charakter ściśle polemiczny. Chciałabym zaznaczyć, że praca nie tylko pod względem merytorycznym ale również edytorskim została przygotowana bardzo starannie i napisana zgodnie z wymogami przygotowywania prac naukowych, można powiedzieć, że została „dopieszczona” przez Doktorantkę w każdym detalu. Zaprezentowane rysunki i tabele przedstawione są w sposób bardzo przejrzysty i estetyczny, co znacznie ułatwia czytelnikowi zapoznanie się z uzyskanymi wynikami badań. Rozprawę czyta się z przyjemnością dzięki zwięzłości, logicznemu tokowi myślenia i jasności wyводу.

### **Wniosek końcowy**

Przesłaną do recenzji pracę oceniam bardzo wysoko a magister Magdalena Jakubczyk dała się poznać jako doświadczony eksperymentator, umiejący zaprojektować eksperyment i wyciągnąć z otrzymanych rezultatów prawidłowe wnioski. Uważam, że realizacja zamierzonych celów zakończyła się pełnym sukcesem, co świadczy o dobrych



podstawach naukowych i wszechstronności Doktorantki w obliczu stawianych problemów naukowych, a opublikowane prace świadczą również o jej dużej pracowitości i poświęceniu pracy naukowej. Chciałabym podkreślić, że otrzymane wyniki są bardzo wartościowe i wnoszą znaczący wkład w badania nad elektrochemicznymi właściwościami i oznaczeniami konserwantów. Szczególnie, że nie są to badania łatwe, ze względu na skomplikowaną matrycę preparatów farmaceutycznych i kosmetycznych dla których zostały przeprowadzone. Tym samym uważam, że praca doktorska pt. *„Właściwości elektrochemiczne wybranych konserwantów oraz ich woltamperometryczne oznaczanie w preparatach farmaceutycznych i kosmetycznych”* **spełnia wymagania odpowiednich przepisów prawnych i zwyczajowych stawianych pracom doktorskim i wnioskuję do Rady Wydziału Nauk Ścisłych i Przyrodniczych Uniwersytetu Jana Kochanowskiego w Kielcach o dopuszczenie Pani mgr Magdaleny Jakubczyk do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

#### **Wniosek o wyróżnienie**

Biorąc pod uwagę szeroki zakres podjętych badań i ich aktualność, potwierdzoną współautorstwem pięciu artykułów naukowych, na których opiera się przedstawiona dysertacja, opublikowanych w prestiżowych czasopismach z bazy JCR, wnoszących nowe istotne informacje do istniejącej wiedzy i aplikacyjny charakter badań uwzględniających zasady zielonej chemii przedkładam Wysokiej Radzie Nauk Ścisłych i Przyrodniczych na kierunku chemia Uniwersytetu Jana Kochanowskiego w Kielcach **wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pani mgr Magdaleny Karoliny Jakubczyk.**

Małgorzata Grabarczyk

