

Załącznik nr 5

Autoreferat

Zastosowanie materiałów grafenopochodnych do specyficznej funkcjonalizacji elektrod pracujących, ich aktywacja i aplikacja do wysokoczulych oznaczeń w matrycach prostych i złożonych

Sylwia Smarzewska

*Zakład Analizy Instrumentalnej
Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej
Wydział Chemii
Uniwersytet Łódzki*

Łódź, 2023

1. Imię i nazwisko.

Sylwia Smarzewska

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe lub artystyczne – z podaniem podmiotu nadającego stopień, roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej.

Magister chemii:

Miejsce uzyskania dyplomu: **Uniwersytet Łódzki**

Rok rozpoczęcia studiów magisterskich: **2003**

Rok obrony tytułu magistra: **2008**

Tytuł pracy magisterskiej: Woltamperometryczne badanie wybranych związków z grupą guanidynową.

Tytuł pracy magisterskiej w języku angielskim: Voltammetric research of compounds with guanidine group.

Promotor: dr Sławomira Skrzypek (obecnie: prof. dr hab. Sławomira Skrzypek)

Doktor nauk chemicznych

Miejsce uzyskania dyplomu: **Uniwersytet Łódzki**

Rok rozpoczęcia doktoratu: **2008**

Data obrony pracy doktorskiej: **25.09.2012**

Tytuł rozprawy doktorskiej w języku polskim: Elektrody przyjazne środowisku w woltamperometrii związków organicznych

Tytuł rozprawy doktorskiej w języku angielskim: Environmentally friendly electrodes in voltammetry of organic compounds

Promotor: prof. dr hab. Witold Ciesielski

Promotor pomocniczy: dr Sławomira Skrzypek (obecnie: prof. dr hab. Sławomira Skrzypek)

3. Informacja o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych lub artystycznych.

2012 - adiunkt, Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej, Uniwersytet Łódzki

4. Omówienie osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2021 r. poz. 478 z późn. zm.). Omówienie to winno dotyczyć merytorycznego ujęcia rzadmiotowych osiągnięć, jak i w sposób precyzyjny określać indywidualny wkład w ich powstanie, w przypadku, gdy dane osiągnięcie jest dziełem współautorskim, z uwzględnieniem możliwości wskazywania dorobku z okresu całej kariery zawodowej.

Informacje wstępne

Tytuł osiągnięcia naukowego

Zastosowanie materiałów grafenopochodnych do specyficznej funkcjonalizacji elektrod pracujących, ich aktywacja i aplikacja do wysokoczułych oznaczeń w matrycach prostych i złożonych

Lista artykułów naukowych stanowiących podstawę do wykazania osiągnięcia naukowego:

Publikacja	DOI	Skład zespołu badawczego		IF
		Autor korespondencyjny	Współautorzy	
H1 “Application of a Graphene Oxide–Carbon Paste Electrode for the Determination of Lead in Rainbow Trout from Central Europe” (2015) Food Analytical Methods, 8 (3), str. 635-642.	10.1007/s12161-014-9925-4	S. Smarzewska	W. Ciesielski	3.5
H2 “Comparative Study on Electroanalysis of Fenthion Using Silver Amalgam Film Electrode and Glassy Carbon Electrode Modified with Reduced Graphene Oxide” (2017) Electroanalysis, 29 (4), str. 1154-1160.	10.1002/elan.201600710	S. Smarzewska	R. Metelka, N. Festinger, D. Guziejewski, W. Ciesielski	3.1

H3	<p><i>“Nanomaterials vs amalgam in electroanalysis: Comparative electrochemical studies of lamotrigine”</i></p> <p>(2017) Journal of the Electrochemical Society, 164 (7), str. B321-B329.</p>	10.1149/2.0221707jes	S. Smarzewska	D. Guziejewski, A. Leniart, W. Ciesielski	4.4
H4	<p><i>“Graphene oxide activation with a constant magnetic field”</i></p> <p>(2018) Analytica Chimica Acta, 1011, str. 35-39.</p>	10.1016/j.aca.2018.01.051	S. Smarzewska	E. Miękoś, D. Guziejewski, M. Zieliński, B. Burnat	6.9
H5	<p><i>“Highly Sensitive Determination of Tenofovir in Pharmaceutical Formulations and Patients Urine—Comparative Electroanalytical Studies Using Different Sensing Methods”</i></p> <p>(2022) Molecules, 27 (6), art. nr. 1992.</p>	10.3390/molecules27061992	S. Smarzewska	N. Festinger, K. Spilarewicz-Stanek, K. Borowczyk, D. Guziejewski	4.9
H6	<p><i>“The Influence of Graphene Oxide Composition on Properties of Surface-Modified Metal Electrodes”</i></p> <p>(2022) Materials, 15 (21), art. nr. 7684.</p>	10.3390/ma15217684	S. Smarzewska	N. Festinger, A. Kisielewska, B. Burnat, K. Ranoszek-Soliwoda, J. Grobelny, K. Koszelska, D. Guziejewski	3.7

H7	<p>“<i>Tailoring Electrochemical Activity of Acemetacin with Electrocatalytic Properties of Graphene Derivatives</i>”</p> <p>(2023) Journal of the Electrochemical Society, 170 (5), art. nr. 057503.</p>	10.1149/1945-7111/acd0db	S. Smarzewska	<p>V. Ivanovski, N. Festinger, R. Karpowicz, P. Tokarz, K. Spilarewicz, D. Guziejewski</p>	4.4
----	---	--------------------------	---------------	--	-----

Osiągnięcie naukowe zgodnie z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. nr 65, poz. 595 ze zm.) stanowi spójny tematycznie cykl siedmiu publikacji wymienionych powyżej, opublikowanych w latach 2015-2023 w prestiżowych czasopismach indeksowanych w bazie JCR. Dwie z nich ukazały się w czasopiśmie Journal of The Electrochemical Society (H3, H7), pozostałe w czasopismach: Molecules (H5), Electroanalysis (H2), Materials (H6), Food Analytical Methods (H1) i Analytica Chimica Acta (H4). Jestem autorem korespondencyjnym wszystkich ww. prac. Byłam inicjatorem i pomysłodawcą realizowanej tematyki badawczej, opracowałam innowacyjne koncepcje planów badań oraz algorytmy przetwarzania sygnałów i interpretacji danych. Badania prowadziłam w ramach interdyscyplinarnych zespołów, które kreowałam w zależności od stopnia złożoności i czasochłonności zgłębianego problemu naukowego. W ich skład weszli doświadczeni badacze oraz doktoranci i magistranci, tym ostatnim powierzałam wykonanie różnych czynności laboratoryjnych i przeprowadzenie niektórych prostych eksperymentów. Celem zagwarantowania najwyższej jakości badań i zasięgnięcia opinii w przypadku wyjaśniania szczególnie złożonych procesów elektrodowych zaprosiłam do współpracy naukowców reprezentujących inne dyscypliny naukowe. Wkład poszczególnych współautorów w powstanie ww. dzieł wyrażają złożone oświadczenia dołączone do niniejszego autoreferatu.

Podążając za zaleceniami Rady Doskonałości Naukowej (RDN) w niniejszym autoreferacie zrezygnowano z opisu wyników badań naukowych zawartych w publikacjach H1-H7, skupiając się głównie na metodologiczno-organizacyjnej ścieżce rozwoju kandydata.

Wprowadzenie

Woltamperometria to elektrochemiczna metoda analizy różnych depolaryzatorów, czyli substancji ulegających procesom redoks w wyniku polaryzacji elektrody pracującej zewnętrznym potencjałem, w związku z czym w układzie płynie prąd faradajowski o natężeniu proporcjonalnym (w najprostszym przypadku) do stężenia depolaryzatora w badanym roztworze. Kierunek polaryzacji elektrody pracującej potencjałem z zewnętrznego źródła, zwykle potencjostatu, determinuje obserwowane na niej procesy redukcji bądź utleniania depolaryzatora. Od elektrody pracującej wymaga się aby była elektrodą doskonale polaryzowalną, tzn. aby pod nieobecność depolaryzatora przyjmowała potencjał zewnętrznego źródła napięcia i nie wymieniała ładunku z otoczeniem. Najbliższa temu ideałowi jest wisząca, kropłowa elektroda rtęciowa, ze względu na idealną gładkość jej powierzchni i wyjątkowo wysoki nadpotencjał wydzielania wodoru (*Hydrogen Evolution Reaction*, HER). Istotne znaczenie w przypadku elektrod rtęciowych odgrywa także względnie niska podatność do adsorpcji substratów i produktów reakcji oraz możliwość tworzenia amalgamatów. Mimo kilkudziesięciu lat nieustannych i wytrwałych poszukiwań substytutu elektrody rtęciowej oraz opublikowania tysięcy doniesień dotyczących nowych oryginalnych sensorów, prace w tym zakresie nie tracą na aktualności.

Rozwój mojej kariery naukowej wpisuje się w rozwój tzw. zielonej chemii analitycznej (*Green Analytical Chemistry*, GAC). Choć pojęcie zielonej chemii pojawiło się dużo wcześniej bo w 1991 roku wprowadził je Paul Anastas, to w początkowym okresie obejmowało ono głównie wymagania stawiane produkcji przemysłowej. Zgłaszane aktualnie nowe procedury analityczne muszą nie tylko zapewniać wysoką dokładność, precyzję, czułość czy selektywność, ale także powinny spełniać reguły GAC, między innymi w zakresie całkowitej eliminacji lub znacznego ograniczenia stosowania odczynników szkodliwych i toksycznych. Rosnąca świadomość troski o środowisko i zasoby naturalne, oraz zdrowie i bezpieczeństwo pracy w laboratorium sprawiły, że obecnie elektrodą pracującą pierwszego wyboru jest jedna z różnego typu elektrod węglowych, przyjaznych środowisku, relatywnie tanich, oferujących stosunkowo szeroki zakres tzw. użytecznych potencjałów polaryzacji, w którym możliwe jest śledzenie zarówno procesów redukcji jak i utleniania.

Obszar i perspektywy mojego rozwoju naukowego, jako chemika analityka, ugruntowało i zdeterminowało ogłoszenie odkrycia jakim był grafen – nowy, idealny wręcz materiał, który jak liczone miało rozwiązać wiele z nierozwiązywalnych do tej pory problemów naukowych, konstrukcyjnych, medycznych itp. Ogólnoświatowa fascynacja grafenem zbiegła się w czasie

z moim badaniami, w których stosowałam elektrody rtęciowe i amalgamatowe. To skłoniło mnie do intensywnych poszukiwań nowych materiałów elektrodowych i projektowania oryginalnych bezrtęciowych czujników elektrochemicznych przeznaczonych głównie dla woltamperometrii. W obszarze moich zainteresowań, ze względów oczywistych, znalazł się grafen, który jak podpowiadała mi intuicja miał zmienić wkrótce oblicze współczesnej elektrochemii i przyczynić się do udoskonalenia konstrukcji czujników. Własne idee i pomysły mogłam rozwijać jednak znacznie później, gdyż dopiero po obronie doktoratu.

Dla mnie, jak i dla każdego doświadczonego chemika elektroanalityka, najważniejszym elementem każdego układu do pomiarów (wolt-)amperometrycznych jest elektroda pracująca (*Working Electrode*, WE), gdyż na niej zachodzą procesy odpowiedzialne za powstawanie sygnału analitycznego. Niezależnie od rodzaju prowadzonych badań, od elektrody WE oczekuje się przede wszystkim aby jej powierzchnia była zawsze powtarzalna i odtwarzalna (gdyż generowany sygnał jest do niej proporcjonalny) oraz by można było ją łatwo regenerować (np. usuwać produkty reakcji) i aktywować (inicjować centra aktywne, w których zachodzą reakcje), co sprzyja poprawie kinetyki i obniżeniu rezystancji przeniesienia ładunku. Dążeniem badaczy jest zapewnić możliwie dużą powierzchnię elektroaktywną elektrody, przy jak najmniejszych jej wymiarach zewnętrznych oraz osiągnąć optymalnie wysoki stosunek sygnału do szumu (S/N) poprzez obniżanie prądu szczątkowego, zwykle prądu pojemnościowego. Pomimo, że na rynku spotyka się wiele typów elektrod WE wykonanych z różnorodnych materiałów elektrodowych, ich parametry jakościowe są częstokroć gorsze od oczekiwanych. Rozwiązaniem tego problemu jest chemiczna bądź fizyczna modyfikacja objętościowa materiału elektrody lub tylko jej powierzchni. W tym celu stosuje się całą gamę różnego typu modyfikatorów, wśród których wyróżniają się materiały grafenopochodne, jak grafen czy tlenek grafenu (*Graphene Oxide*, GO). Podobnie jak powszechnie dziś stosowany uniwersalny materiał elektrodowy i podłożowy, tj. węgiel szklisty (*Glassy Carbon*, GC), materiały grafenopochodne charakteryzują się powierzchnią gęsto upakowaną różnymi grupami funkcyjnymi (hydroksylową, karboksylową, karbonylową itp.). Grupy te decydują o fizykochemicznych właściwościach i parametrach metrologicznych elektrody, a tym samym o możliwościach jej przeznaczenia do konkretnego zadania badawczego/analitycznego. Niestety stosowanie materiałów grafenopochodnych jest powodem niskiej odtwarzalności sygnałów, zwłaszcza na poziomie porównań międzylaboratoryjnych, gdyż o ile grafen to dobrze zdefiniowany materiał dwuwymiarowy, to już tlenek grafenu i zredukowany tlenek grafenu (*Reduced Graphene Oxide*, RGO) to materiały praktycznie strukturalnie nieokreślone. Wynika to z pewnej nieścisłości w stosowanej nomenklaturze, gdyż

o ile rtęć metaliczna, to pierwiastek o ściśle zdefiniowanych właściwościach fizykochemicznych, to już termin „tlenek grafenu” jest pojęciem o wiele szerszym. Wynika to z różnych metod syntezy GO. To co łączy wszystkie GO to obecność tlenu, a ściślej różnego rodzaju grup tlenowych (np. epoksydowych, karboksylowych, karbonylowych, fenolowych, laktonowych czy chinonowych). Ich ilość i rodzaj zależą przede wszystkim od metody syntezy GO (np. metoda Hummersa; Staudenmaiera, Hoffmanna, Toura itd.) [1-4]. Co ważne, tlenki GO otrzymywane wspomnianymi metodami różnią się znacząco stosunkiem C : O, a także rodzajem dominujących grup funkcyjnych. Tlenki wytwarzane w obecności $KClO_3$ jako utleniacza (metoda Staudenmaiera i Hofmanna) wykazują znacznie wyższy stosunek C : O, niż te wytwarzane z $KMnO_4$, co więcej użycie $KClO_3$ sprzyja tworzeniu na powierzchni GO grup hydroksylowych i epoksydowych, natomiast użycie $KMnO_4$ prowadzi do powstania głównie grup karbonylowych (metoda Hummersa) lub karbonylowych i karboksylowych (metoda Toura). Oczywistym jest, iż materiały różniące się stosunkiem C : O oraz ilością i rodzajem grup tlenowych będą różne pod względem właściwości fizycznych i chemicznych [5-7], a tym samym elektrody modyfikowane tlenkiem grafenu wykażą różne cechy elektrochemiczne. Niewątpliwą korzyścią stosowania tlenków GO/RGO jest różnorodność tych materiałów i możliwość komponowania składu nanostrukturalnych kompozytów pełniących rolę modyfikatorów powierzchni elektrod podłożowych, które zapewniają specyficzną odpowiedź na obecność konkretnego depolaryzatora. Dobierając różne tlenki GO możemy regulować w szerokim zakresie wielkość prądu szczytkowego czy czułość pomiaru.

Moim naukowym marzeniem jest kontynuowanie prac w zakresie projektowania nowych materiałów elektrodowych i modyfikatorów powierzchni elektrod podłożowych, a także konstruowanie oryginalnych czujników elektrochemicznych w oparciu o zdobytą wiedzę i nabyte doświadczenie. Materiały grafenopochodne stanowią będą fundament tych prac. Setki, o ile nie tysiące przeprowadzonych samodzielnie eksperymentów pozwoliły mi zbudować własny bogaty warsztat badawczy wyposażony w niezbędne narzędzia i aparaturę. Moim ostatnim osiągnięciem było przeprowadzenie w roku 2023 eksperymentów z monowarstwą grafenu pełniącą jednocześnie rolę receptora i przetwornika (Zgłoszenie patentowe P.445194).

Materiały grafenopochodne są i będą szeroko stosowane w elektrochemii i elektroanalizie chemicznej. Oprócz istotnych korzyści, jakie wynikają z ich stosowania do budowy innowacyjnych czujników, prowadzone badania elektrochemiczne i strukturalne przyczyniają się w sposób pośredni do lepszego zrozumienia „*świata grafenu*”. Z pewnością badaczy grafenu i tych, którzy grafen stosują w różnych dziedzinach nauki, medycyny i przemysłu czeka wiele rozczarowań i niespodziewanych sukcesów. W tym kontekście wkład mojej pracy badawczej

uważam za znaczący w rozwój elektrochemii, elektroanalizy chemicznej i czujników woltamperometrycznych. Niektóre z rezultatów stanowią też istotny przyczynek do usystematyzowania wiedzy na temat właściwości tlenków grafenu.

Autoreferat

Do powstania pierwszego artykułu z prezentowanego cyklu przyczyniła się rozmowa dwójki pasażerów zasłyszana w tramwaju, która dotyczyła odczucia smaku ryb zakupionych w hipermarkecie, które miały „*smakować metalem, a wręcz ołowiem*”. Rozmowa ta sprawiła, iż zaczęłam się zastanawiać, czy wyczuwany metaliczny posmak był projekcją czyjejś wyobraźni czy też wynikał z realnej zawartości metali w spożywanym produkcie. Doszłam do wniosku, iż moim obowiązkiem jako naukowca jest weryfikacja tej opinii konsumentów, zwłaszcza że dietetycy i lekarze generalnie zachęcają do spożywania ryb, ze względu na ich duże walory odżywcze i prozdrowotne. Przystąpiłam do opracowania koncepcji badań i po szeroko przedsięwziętych studiach literaturowych, z zakresu przygotowania i homogenizacji próbek spożywczych, doszłam do wniosku, że wszystkie badania mogę wykonać samodzielnie. Praca miała polegać na wykryciu i woltamperometrycznym oznaczeniu śladów ołowiu, dlatego rozsądek podpowiadał wybór elektrody pracującej z grupy kroplowych elektrod rtęciowych lub cienkowarstwowych elektrod amalgamatowych. Biorąc pod uwagę, że materiał elektrod rtęciowych i amalgamatowych sam z siebie jest toksyczny i stanowi poważne zagrożenie dla ludzi i środowiska postanowiłam skorzystać z innych, tj. niertęciowych elektrod pracujących. Jednak już badania wstępne wykazały, że klasyczne węglowe dyskowe elektrody pracujące nie zapewniają wystarczająco satysfakcjonującej czułości i powtarzalności rejestrowanego sygnału. Zdeterminowana tymi niepowodzeniami przystąpiłam do realizacji swoich marzeń czyli pionierskich zastosowań materiałów grafenowych do modyfikacji powierzchniowej i objętościowej elektrod pracujących. Swoje badania prowadziłam w Zakładzie Analizy Instrumentalnej Wydziału Chemii UŁ. Za najbardziej ekonomiczny wariant, na podstawie podjętych studiów literaturowych i oceny kosztów zakupu takich materiałów, uznałam własną w skali laboratoryjnej produkcję grafenu, do której niezwłocznie przystąpiłam. Ostatecznie, jak się okazało zsyntezowałam tlenek grafenu. Jego charakterystykę strukturalną przeprowadziłam w laboratoriach Uniwersytetu Łódzkiego i Politechniki Łódzkiej. Chociaż otrzymany tlenek grafenu, pod wieloma względami był bardzo dobrej jakości, to niestety obecność licznych grup tlenowych na jego powierzchni znacznie ograniczała jego zastosowanie do budowy czujników woltamperometrycznych. Problemu tego nie rozwiązały także znane i stosowane przeze mnie metody redukcji, gdyż nie osiągnęłam zakładanej początkowo zawartości tlenu. Mimo to, przystąpiłam do komponowania past węglowych z fazą własnego tlenku grafenu, użytych później do przygotowania elektrod pastowych. Niestety, ich duża rezystancja elektryczna i niska kinetyka przeniesienia ładunku sprawiły, że nie spełniły one moich wysokich oczekiwań,

podyktowanych wieloletnim doświadczeniem w pracy z „niezawodnymi” elektrodami rtęciowymi i amalgamatowymi. Na podstawie szczegółowej analizy voltamperogramów i dyskusji wyników przeprowadzonej z Kierownikiem zakładu, Profesorem Witoldem Ciesielskim, oraz za Jego zgodą, zakupiłam komercyjnie dostępny tlenek grafenu. Biorąc pod uwagę względy ekonomiczne oraz osiągnięte dotychczas rezultaty badań w zakresie właściwości elektrochemicznych elektrod, w składzie mieszanin komponowanych dalej past uwzględniłam standardowo stosowany w tym celu proszek węglowy i zakupiony przeze mnie tlenek grafenu. W pierwszej kolejności testowałam różne udziały masowe obu składników i warunki homogenizacji pasty. Okazało się, że 10% masowy udział frakcji tlenku GO zapewnia nie tylko najwyższą czułość oznaczenia jonów ołowiu(II), ale również gwarantuje najlepszą powtarzalność i odtwarzalność sygnału oraz stabilność chemiczną i mechaniczną elektrody. Za pomocą oryginalnej elektrody pastowej, wykonanej z opracowanej przeze mnie kompozycji pasty, dokonałam analizy szeregu próbek mięsa pstrągów pochodzących z różnych krajów Europy Środkowej. Z satysfakcją stwierdziłam, że zakres liniowej odpowiedzi „mojej” elektrody pastowej jest znacznie szerszy niż standardowej kroplowej elektrody rtęciowej. Osiągnięta granica wykrywalności LOD_{Pb}^{GO-CPE} wynosiła $2.2 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$. Rezultaty tych badań opisałam w publikacji (**H1**) S. Smarzewska, W. Ciesielski *Application of a graphene oxide-carbon paste electrode for the determination of lead in rainbow trout from Central Europe*”.

Wyjątkowo korzystne parametry analityczne procedury opracowanej z zastosowaniem elektrody pastowej modyfikowanej tlenkiem grafenu zachęciły mnie do zgłębienia tematu, a w mojej głowie pojawiła się nieśmiało formułowana teza, iż być może rzeczywiście istnieje szansa na to, iż materiały grafenopochodne, a nie tylko sam grafen, mogą stać się przyjazną środowisku przyszłością elektrochemii. Kolejny etap badań poświęciłam porównaniu elektrod amalgamatowych i grafenowych, który to rozpoczęłam od poszukiwania odpowiednich związków chemicznych, które byłyby nie tylko elektrochemicznie czynne, ale których budowa strukturalna pozwoliłaby na opracowanie zarówno procedur oznaczania opartych na redukcji, jak i takich opartych na zachodzącej na powierzchni elektrody reakcji utleniania. W ramach grantu dla młodych naukowców, którego byłam kierownikiem, udało się sfinansować zakup wielu związków, także tych wykorzystanych do **H2** i **H3**. Pierwszą z analizowanych substancji był fention, co opisuję w publikacji **H2** pt. „*Comparative study on electroanalysis of fenthion using silver amalgam film electrode and glassy carbon electrode modified with reduced graphene oxide*”. W przypadku niniejszej publikacji, badania wstępne zostały przeprowadzone przez studentkę, która realizowała Indywidualny Program Studiów pod moją opieką. Kolejne

badania, dotyczące interferencji, zostały zlecone przeze mnie dr. Dariuszowi Guziejewskiemu, który również pracuje w Zakładzie Analizy Instrumentalnej. Badania początkowe dotyczące utleniania fentionu były wyjątkowo wymagające, obejmując nie tylko dobór odpowiedniego rodzaju elektrody i najlepszego materiału elektrodowego do takiego procesu redoks, ale także długi etap poszukiwań optymalnych modyfikacji, które zapewniłyby najlepsze parametry metody oraz efektywne zastosowanie opracowanej procedury do analizy próbek środowiskowych. Finalnie, jako modyfikator wybrałam zredukowany tlenek grafenu, a po dobraniu jego stężenia i objętości zawiesiny nakraplanej na elektrodę udało się uzyskać dwukrotne zwiększenie sygnału fentionu na RGO-GCE, w porównaniu do elektrody niemodyfikowanej. O pomoc w mikroskopowej analizie powierzchni poprosiłam dr inż. Radovana Metelkę z Uniwersytetu w Pardubicach. Dr inż. Radovan Metelka wykonał badania mikroskopowe elektrody z węgla szklistego, przed i po modyfikacji. Optymalizację parametrów pomiaru, tj. składu i pH elektrolitu podstawowego, a także parametrów techniki woltamperometrii fali prostokątnej (SWV), proste wzorcowe oraz analizy próbek środowiskowych wykonałam samodzielnie. Rezultaty tych eksperymentów pozytywnie mnie zaskoczyły, gdyż metoda opracowana z wykorzystaniem utleniania związku i materiałów grafenopochodnych miała znacznie lepsze parametry analityczne i statystyczne.

Ideę takiego porównania kontynuowałam w publikacji **H3** pt. „*Nanomaterials vs Amalgam in Electroanalysis: Comparative Electrochemical Studies of Lamotrigine*”, przy czym tutaj postawiłam sobie za cel dodatkowy weryfikację czy wzbogacenie materiałów grafenopochodnych innymi odmianami węgla przyczyni się do zwiększenia powierzchni elektroaktywnej lub też zapobiegnie niepożądaną aglomeracji, często zachodzącej podczas odparowywania warstw modyfikatorów przygotowanych na bazie rozpuszczalników o temperaturze wrzenia zbliżonej do temperatury standardowej. Opracowanie efektywnego sensora do utleniania lamotryginy było procesem czasochłonnym, obejmującym wiele etapów badań wstępnych. Pierwszym krokiem było przetestowanie różnych materiałów grafenopochodnych, które mogłyby być używane jako składowe warstwy sensorycznej. Następnie, aby uzyskać odpowiednie zawiesiny, eksperymentowałam z różnymi rozpuszczalnikami, co również wymagało czasu i precyzji. Warto zaznaczyć, że nie udało się znaleźć idealnych jednoskładnikowych zawiesin, dlatego konieczne było dostosowanie stosunków ilościowych poszczególnych składników. Kolejnym czasochłonnym etapem było oczekiwanie na samoistne odparowanie naniesionych warstw, gdyż wymuszanie przyspieszenia procesu (w strumieniu gazu lub podwyższonej temperaturze) może powodować niekontrolowaną aglomerację, zwłaszcza w przypadku zawiesin zawierających zredukowany

tlenek grafenu. Podsumowując, proces poszukiwania optymalnego sensora do utleniania lamotryginy okazał się bardziej czasochłonny niż opracowanie całej procedury analizy opartej na redukcji tego związku na elektrodzie amalgamatowej (łącznie z analizą próbek rzeczywistych). W badaniach nad lamotryginą do sporządzenia zawiesiny RGO/MWCNT wybrałam DMF. Sygnały lamotryginy uzyskane z zastosowaniem DMF nie były co prawda największe, jednak zdecydowanie warstwa modyfikująca wytworzona z jego udziałem charakteryzowała się najwyższą powtarzalnością i trwałością w stosowanym elektrolicie podstawowym. Niepożądanym skutkiem uzyskanej trwałości były spore problemy z efektywnym czyszczeniem GCE, jednak w ogólnym rozrachunku uznać należy, iż czas nie został zmarnowany, gdyż powierzchnia elektroaktywna elektrody modyfikowanej była o 50% większa niż niemodyfikowanej. Charakterystykę mikroskopową elektrody modyfikowanej wykonał dla mnie dr Andrzej Leniart wykorzystując mikroskop AFM. Z zastosowaniem procedury opartej na utlenianiu lamotryginy udało się osiągnąć granice wykrywalności aż o dwa rzędy niższe niż dla procedury opartej na redukcji, dlatego postanowiłam sprawdzić jakie dokładnie mechanizmy odpowiadają za powstawanie sygnałów lamotryginy w obydwu przypadkach. Ze względu na obecność, w strukturze lamotryginy, grupy guanidynowej i wysokie prawdopodobieństwo, iż za sygnał redukcji odpowiadają prądy katalityczne związane z redukcją wodoru, do współpracy zaprosiłam doktora Dariusza Guziejewskiego. Jednak, nasze założenia wstępne były całkowicie błędne gdyż udało się wykazać, iż dochodzi do redukcji w obrębie pierścienia triazynowego (-N=N-). Zdecydowanie trudniejsze okazało się zaproponowanie mechanizmu utleniania lamotryginy. Szereg dodatkowych eksperymentów umożliwił zaproponowanie mechanizmu w którym lamotrygina w pierwszym etapie kowalencyjnie wiąże się z powierzchnią elektrody pracującej, co jednocześnie choć częściowo wyjaśniało czemu badania wstępne były tak trudne i żmudne, a sygnał utleniania lamotryginy nie pojawiał się na niektórych warstwach modyfikatorów. Najwyraźniej w tych przypadkach nie było możliwe wytworzenie takiego wiązania, być może ze względu na specyficzne ułożenie materiałów grafenopochodnych na powierzchni elektrody pracującej. Po zakończeniu badań nad lamotryginą zastanawiałam się czy zastosowanie innego typu elektrod mogłoby skrócić czas poświęcany na badania wstępne. Pełna nadziei zakupiłam spory pakiet węglowych elektrod drukowanych. Jednak zanim jeszcze przystąpiłam do jakiegokolwiek modyfikacji odkryłam, że sensory te praktycznie nie nadają się do badań analitycznych, gdyż analiza elektrochemicznego zachowania modelowego układu redoks pokazywała, że w badaniach z zastosowaniem woltamperometrii cyklicznej układ teoretycznie bliski elektrochemicznej odwracalności wykazuje separację pików ośmiokrotnie wyższą niż teoretyczna. Moim celem

stało się zatem, nie tyle ulepszenie tego rodzaju elektrod, ile doprowadzenie ich do stanu jakiegokolwiek przydatności z punktu widzenia elektroanalizy. Przeprowadziłam szereg eksperymentów stosując różne pochodne grafenowe i sposoby modyfikacji. Finalnie, udało mi się separację sygnałów doprowadzić do akceptowalnego poziomu 74 mV (stosując modyfikację opartą na wodnej zawieszynie tlenku grafenu). Niestety rejestrowane voltamperogramy cykliczne miały charakterystyczny prostokątny kształt, co sugerowało występowanie prądu pojemnościowego na poziomie, którego nie można zaniedbać. Zdecydowałam się przetestować komercyjnie dostępne elektrody drukowane z fabrycznie naniesioną warstwą GO. Na tych elektrodach nie zaobserwowałam problemów związanych z prądem pojemnościowym, natomiast kształt uzyskiwanych sygnałów, a także przebieg linii bazowej, nawet dla ślepej próby, był daleki od tego, czego oczekujemy mając na względzie przyszłe zastosowania. Próbowałam wielu metod aktywacji chemicznej i elektrochemicznej uzyskując niestety efekty niezadawalające lub wręcz niekorzystne. Ostatnim moim pomysłem była aktywacja w polu magnetycznym (*Constant Magnetic Field, CMF*). O pomoc w realizacji tego pomysłu poprosiłam dr hab. Marka Zielińskiego i dr Ewę Miękoś, specjalistów od badań z zastosowaniem CMF. Zgodnie z moimi oczekiwaniami, CMF nie wywierało wpływu na elektrody niemodyfikowane. Efekt był widoczny jedynie na elektrodach z tlenkiem grafenu, co szeroko omówiono w publikacji **H4** „*Graphene oxide activation with a constant magnetic field*”. Zespół badawczy w tym przypadku poszerzyłam o dr Dariusza Guziewskiego który wykonał eksperymenty z zastosowaniem EIS, a następnie o dr Barbarę Burnat, która pomogła nam w interpretacji uzyskiwanych wyników. Podsumowując badania z zastosowaniem CMF, przede wszystkim udało mi się wykazać, iż obserwowane zmiany spowodowane są kilkoma czynnikami. Głównym powodem, dla którego mogłam zaobserwować zmiany był fakt, iż tlenek grafenu wykazuje silne właściwości paramagnetyczne [8]. W CMF tlenek grafenu poddawany jest działaniu sił rozciągających, a powierzchnia styku między substancjami o różnej przenikalności magnetycznej ulega naprężeniom powierzchniowym generującym siłę wypadkową skierowaną z ośrodka o większej przenikalności magnetycznej (GO), do tego o mniejszej przenikalności magnetycznej (podłoże diamagnetyczne). Stałe pole magnetyczne powoduje również wzrost naprężeń mechanicznych i zmiany w strukturze nanomateriałów węglowych. Tlenek grafenu to nic innego, jak wysoce reaktywna jednowarstwowa heksagonalna siatka wykonana z atomów węgla o hybrydyzacji sp², wzbogacona różnymi grupami tlenowymi. W takich strukturach wyróżniamy dwa główne czynniki odpowiedzialne za ich reaktywność: stopień zniekształcenia hybrydyzacji sp² w kierunku hybrydyzacji sp³ i niepełne nakładanie się orbitali p sąsiadujących atomów węgla. Reaktywność nanomateriałów

wynika z naprężeń w nich występujących, można zatem spodziewać się, że im większe naprężenia występują w danym materiale, tym bardziej będzie on podatny na wpływ stałego pola magnetycznego. Reasumując, zaobserwowane przeze mnie zmiany właściwości elektrod po poddaniu ich wpływowi CMF można przypisać zmianom zachodzącym zarówno na powierzchni jak i w strukturze tlenku grafenu. Wspomiane pozytywne efekty pola magnetycznego zostały zaobserwowane w obecności szeregu analitów tak samo jak i dla materiałów grafenopochodnych pochodzących z różnych metod syntezy.

Mając za sobą już pewien bagaż doświadczeń postanowiłam zmierzyć się z bardziej złożonymi próbkami rzeczywistymi pochodzenia biologicznego. Udało mi się uzyskać dostęp do próbek moczu pacjentów poddawanych terapii tenofowirem, a także podpisać umowę z firmą produkującą preparat zawierający badaną substancję. Powołałam zespół badawczy, którego efekty pracy opisuje publikacja **H5** „*Highly Sensitive Determination of Tenofovir in Pharmaceutical Formulations and Patients Urine—Comparative Electroanalytical Studies Using Different Sensing Methods*”. Gdy rozpoczynaliśmy eksperymenty z tenofowirem, w literaturze nie było ani jednej raportowanej elektrochemicznej metody badania tego związku w moczu pacjenta. Mając na uwadze doskonałe parametry analityczne dotychczas opracowanych procedur opartych na utlenianiu związków organicznych na materiałach grafenopochodnych, postanowiłam skupić się na tej opcji. W tym przypadku do zespołu badawczego zaprosiłam cztery osoby - w tym dwie z Zakładu Analizy Instrumentalnej do wykonania części eksperymentów woltamperometrycznych (magister Natalię Festinger oraz doktora Dariusza Guziejewskiego). W toku badań wstępnych ustaliłam, iż w przypadku tenofowiru najkorzystniejsze jest zastosowanie wodnej zawiesiny tlenku grafenu, która gwarantuje nie tylko otrzymywanie sygnałów znacznie wyższych, ale także lepiej wydzielonych z ramienia linii podstawowej tj. z lepszą separacją od, rejestrowanych w tym zakresie potencjałów, prądów związanych z utlenianiem powierzchni elektrody. To znacznie ułatwiło mi późniejszą analizę ich wysokości, a co za tym idzie pozwoliło na rzetelne pomiary przy bardzo niskich stężeniach analitu, co jest niezwykle istotne w przypadku analizy próbek rzeczywistych. Najwyższe sygnały tenofowiru uzyskałam stosując zawiesinę GO o stężeniu 2 mg mL^{-1} , przy czym należy tu zwrócić uwagę na plusy i minusy takiego rozwiązania. Wodne zawiesiny GO charakteryzowały się dość trwałym stopniem zdyspergowania i po przygotowaniu były gotowe do użycia przez wiele miesięcy dając powtarzalne pomiary. Minusem natomiast była po pierwsze trwałość wytworzonej warstwy, a po drugie fakt, iż zależność prądu pikowego tenofowiru od ilości GO osadzonego na powierzchni elektrody miała dość ostre maksimum. Implikowało to możliwość występowania zaniżonych sygnałów przy stosunkowo nawet niewielkim błędzie

popelnionym podczas przygotowania zawiesiny (przy czym jak wspomniałam wyżej zawiesiny te były trwałe pod każdym względem, więc nie było konieczności częstego ich przygotowania). O analizę powierzchni GO/GCE poprosiłam dr Kaję Spilarewicz-Stanek (obecnie dr Kaję Spilarewicz) z Uniwersytetu Jagiellońskiego. Dr Spilarewicz wykonała badania SEM elektrod modyfikowanych wykazując, że w przypadku wszystkich testowanych wodnych zawiesin GO aglomeracja, z którą mieliśmy problem podczas stosowania rozpuszczalników organicznych nie występuje. Po zakończonych badaniach wstępnych dotyczących elektrody pracującej, dokonano optymalizacji pozostałych parametrów pomiaru uzyskując finalnie granicę wykrywalności tenofowiru na poziomie 48.6 nmol L^{-1} , co pozwoliło bez problemu zanalizować próbki rzeczywiste pochodzące od pacjentów, co więcej bez żadnych czasochłonnych procedur przygotowania wstępnego. Co prawda, na woltamperogramach można było zauważyć sygnały pochodzące od matrycy moczu, natomiast wszystkie one znajdowały się przy potencjałach mniej dodatnich i nie powodowały interferencji. Jako że mieliśmy do czynienia z próbkami rzeczywistymi, a nie takimi ze znanym dodatkiem analitu, o wykonanie eksperymentów metodą referencyjną poprosiłam dr Kamilę Borowczyk z Katedry Chemii Środowiska. Dr Borowczyk dokonała analizy próbek metodą HPLC potwierdzając wyniki, które otrzymaliśmy z zastosowaniem opracowanej procedury woltamperometrycznej. Ostatni etap badań planowałam poświęcić uzupełnieniu eksperymentów o analizę preparatów farmaceutycznych zawierających tenofowir. Niestety matryca preparatów farmaceutycznych (testowano dwa) powodowała, że odzysk uzyskiwany z zastosowaniem elektrody GO/GCE był na poziomie 40%. Ponownie zatem, choć tego nie planowałam, wróciłam do elektrody amalgamatowej Hg(Ag)FE. Co niezwykle interesujące, po opracowaniu całej procedury opartej na redukcji tenofowiru, okazało się, iż elektroda Hg(Ag)Fe może być z powodzeniem zastosowana do analizy preparatów farmaceutycznych, niemożliwe jest jednak jej wykorzystanie do analizy próbek moczu. Opracowane metody doskonale się zatem uzupełniały. Eksperymenty elektroanalityczne wzbogaciłam w tym przypadku o wyjaśnienie mechanizmów odpowiadających za redukcję i utlenianie tenofowiru na wspomnianych wyżej elektrodach.

Publikacja **H6** „*The Influence of Graphene Oxide Composition on Properties of Surface-Modified Metal Electrodes*” odbiega nieco od stosowanej do tej pory przeze mnie metodyki badawczej, polegającej na korzystaniu z bazowego podłoża elektrodowego z materiału węglowego. Lekka zmiana kierunku badań była w tym przypadku spowodowana faktem, iż kilkakrotnie na etapie badań wstępnych, gdy poszukiwałam optymalnego materiału elektrodowego do analizy konkretnego związku, testowałam również elektrody metaliczne, złotą, srebrną czy platynową i choć żadna z nich nigdy nie okazała się być tą wybraną, to

zauważyłam drastycznie inne ich zachowanie po zastosowaniu tych samych modyfikatorów grafenopochodnych. Do tych badań wybrałam dwie pochodne grafenowe (GOI i GOII) oraz trzy wspomniane wyżej elektrody metaliczne, przy czym wspomniana publikacja **H6** traktuje jedynie o elektrodach złotych i platynowych, jako że elektrody srebrne ulegały zniszczeniu (trwała modyfikacja powierzchni, niemożliwa do usunięcia nawet u producenta elektrody) na tyle szybko, że ze względów ekonomicznych postanowiłam nie kontynuować badań z ich zastosowaniem. Badania zorganizowałam z udziałem zespołu 7-osobowego. Było to spowodowane koniecznością przeprowadzenia bardzo wielu czasochłonnych eksperymentów elektrochemicznych, a także badań spektroskopowych oraz mikroskopowych, zarówno z zastosowaniem mikroskopu sił atomowych jak i skaningowego mikroskopu elektronowego. Znamionym efektem tej publikacji jest ujawnienie różnic we właściwościach materiałów grafenopochodnych, które były dostępne komercyjnie u tego samego dostawcy. Nie dziwiłby ten fakt, gdyby nie to, że zredukowany tlenek grafenu w rzeczywistości miał większą zawartość tlenu niż substancja zakupiona jako tlenek grafenu. Nigdy nie było moim celem, nie jest i teraz, oczernianie producentów czy dostawców, ale chciałabym zwrócić jedynie uwagę społeczności naukowej, na konieczność wypracowania bardziej adekwatnej nomenklatury materiałów grafenopochodnych, gdyż zawartość tlenu w tlenku grafenu zależy od zastosowanej metody wytwarzania i może się wahać w bardzo szerokim zakresie. Podobnie jest w przypadku zredukowanego tlenku, gdzie ilość tlenu pozostałego po procesie redukcji jest mocno związana z zastosowaną metodą redukcji, a także z zawartością tlenu w GO, który redukcji jest poddawany. Prowadzi to do tego, że może się zdarzyć, iż RGO ma wyższą zawartość procentową tlenu niż GO, natomiast uznajemy go za nazwany prawidłowo, gdyż zredukowany rozumiemy jako „poddany procesowi redukcji”. Analizowane przeze mnie elektrody zachowywały się odmiennie po zmodyfikowaniu GOI i GOII. Przykładem może być modyfikacja oparta na zawiesinach o stężeniu 1 g L^{-1} - w przypadku elektrody platynowej, analiza modelowego układu redoks wskazuje na to, iż korzystne jest zastosowanie zarówno GOI jak i GOII, podczas gdy dla elektrody złotej efekt korzystny zaobserwowano jedynie dla GOI. W przypadku GOI, na obydwu elektrodach, najlepsze rezultaty otrzymano dla zawiesin o stężeniu 20 g L^{-1} , jednak dla elektrody platynowej rejestrowano sygnały 10-krotnie większe, a na elektrodzie złotej „jedynie” 5-krotnie większe. Wykazano także, że separacja sygnałów anodowego i katodowego modelowego układu redoks mocno zależy nie tylko od struktury GO, ale także od jego stężenia, i tak np. dla elektrody złotej, przy zastosowaniu GOI separacja jest najbliższa teoretycznej dla najniższego stężenia GOI, przy zastosowaniu zawiesin GOII dla stężenia najwyższego. Konkludując, wykazałam bezspornie, iż testowane pochodne, choć

obie można nazwać tlenkami grafenu, zachowują się jak dwa różne modyfikatory, a stosując je możemy spodziewać się różnic w wysokościach sygnałów, ich separacji czy wielkości powierzchni elektroaktywnej WE. Co więcej, nawet dla tego samego modyfikatora, wpływ ten jest zupełnie inny (czasem wręcz odwrotny), gdy podłożem jest elektroda złota, a inny, gdy podłożem jest elektroda platynowa. Minusy takiego stanu rzeczy są oczywiste dla każdego kto zajmuje się elektroanalizą, jednak zachowując tutaj twórcze naukowe podejście można dopatrzeć się szeregu plusów, w tym najważniejszego, a mianowicie, iż wykorzystując pochodne grafenowe różniące się strukturą chemiczną możemy opracować czujniki o właściwościach dostosowanych do danego analitu. Biorąc pod uwagę mnogość pochodnych grafenowych, mogę po wielu latach pracy z pochodnymi grafenowymi zaryzykować stwierdzenie, iż jeżeli tylko związek jest elektrochemicznie czynny, to jestem w stanie wytworzyć sensor na bazie materiałów grafenopochodnych, który pozwoli na selektywne wykrycie nawet mikro/nano ilości tego związku.

Potwierdza to publikacja **H7** pt. „*Tailoring electrochemical activity of acetaminophen with electrocatalytic properties of graphene derivatives*”, która nie tylko wspiera tę tezę, ale wręcz pozwala na jej rozbudowanie, gdyż potwierdza to, co od wielu lat próbowałam udowodnić eksperymentalnie, tj. możliwość takiego zmodyfikowania powierzchni elektrody pracującej, że niektóre mechanizmy elektrodowe zachodzą w sposób preferencyjny. Dość długo szukałam związku, którego struktura chemiczna pozwoliłaby mi podejrzewać, iż możliwe jest utlenianie związku z zastosowaniem przynajmniej dwóch różnych mechanizmów, udało się to osiągnąć dla acetaminofenu. Do zespołu badawczego, do pomocy przy wyjaśnieniu mechanizmów, zaprosiłam dr Pawła Tokarza, dr Rafała Karpowicza i dr Dariusza Guziejewskiego. Prof. Vladimir Ivanovski wykonał dla mnie badania spektroskopowe oraz pomógł zredagować odpowiadającą im część manuskryptu, natomiast dr Kaja Spilarewicz wykonała mikroskopową analizę powierzchni elektrod. W omawianej publikacji **H7** wykazałam, iż elektroda modyfikowana pochodną grafenową tworzącą płaskie warstwy z mikroplątków zachowuje się w sposób zbliżony do elektrody niemodyfikowanej (na elektrodzie niemodyfikowanej obserwujemy jedynie sygnał acetaminofenu przy potencjale 1.2 V), przy czym oprócz wyraźnego sygnału wskazanego powyżej, widzimy też niestabilny sygnał przy potencjale mniej dodatnim tj. 0.7 V. Sygnał przy potencjale bardziej dodatnim można przypisać tworzeniu rodnika kationowego (po utracie elektronu), który jest następnie atakowany przez wodę, co prowadzi do powstawania związków fenolowych. Mechanizm reakcji przy potencjale 0.7 V jest dużo bardziej skomplikowany i jest wynikiem hydrolizy ugrupowania estrowego, co prowadzi do tworzenia wolnych grup karboksylowych, które po utracie elektronu ulegają dekarboksylacji z

wytworzeniem rodnika, którego hydroliza generuje produkt z grupą hydroksylową. Pik przy 0.7 V, odpowiadający omówionemu mechanizmowi jest doskonale widoczny na elektrodzie modyfikowanej pochodną, która w obrazie mikroskopowym tworzy strukturę o wysoce rozwiniętej powierzchni składającej się z mocno zaglomeryzowanych nanopłatków. Nie należy ukrywać faktu, iż znalezienie odpowiednich pochodnych grafenowych, zapewniających pożądaną efekt katalityczny, było czasochłonne, natomiast niezwykle istotny w moim odczuciu jest tu efekt końcowy dowodzący, że zmiana modyfikatora pozwala nie tylko na zmianę wysokości rejestrowanych sygnałów czy uzyskanie innej powierzchni elektroaktywnej, ale przede wszystkim pozwala na selektywne sterowanie zachodzącymi mechanizmami elektrodowymi, a co za tym idzie na dopasowanie procedur elektroanalitycznych do skomplikowanych matryc biologicznych czy środowiskowych, dając tym samym kolejne narzędzie do walki z interferentami. Od strony mechanistycznej daje to również szansę na łatwiejszą i pewniejszą charakteryzację zachodzących procesów i ich kinetyki.

Osiągnięte cele naukowe, stanowiące podstawę osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. nr 65, poz. 595 ze zm.) można przedstawić w następujący sposób:

- Wykazałam możliwość praktycznego zastosowania materiałów grafenopochodnych jako modyfikatorów powierzchni elektrod pracujących w woltamperometrii;
- Wykazałam możliwość polepszenia właściwości elektrochemicznych materiałami grafenopochodnymi praktycznie każdego typu elektrod pracujących stosowanych w elektrochemii (dyskowe/drukowane/pastowe);
- Wskazałam korelację pomiędzy budową modyfikatora grafenopochodnego a uzyskiwaną charakterystyką elektrochemiczną analitu;
- Opracowałam szereg nowych procedur analitycznych obejmujących oznaczenia leków, pestycydów i kationów metali;
- Zaaplikowałam opracowane procedury elektrochemiczne do analizy matryc prostych i złożonych, w tym:
 - próbek spożywczych (ryba),
 - preparatów farmaceutycznych,
 - próbek biologicznych (mocz);
- Wykazałam, że materiał grafenopochodny można aktywować w stałym polu magnetycznym.
- Przedstawiłam możliwość komplementarnego wykorzystania metod elektroanalitycznych opartych o procesy utleniania jak i redukcji analitu;
- Powiązałam wpływ struktury modyfikatora grafenopochodnego z przebiegiem mechanizmu elektrodowego;
- Odkryłam rozbieżne wpływy warstwy materiału grafenopochodnego na właściwości elektrochemiczne sensora w zależności od rodzaju modyfikowanego podłoża;
- Wskazałam różnice we właściwościach elektrokatalitycznych materiałów grafenopochodnych ;
- Wykazałam konieczność zbudowania usystematyzowanej nomenklatury materiałów grafenopochodnych;

- [1] Marcano, D.C. et al; Improved Synthesis of Graphene Oxide. ACS Nano **2010**, 4, 4806
- [2] Hummers, W.S. et al; Preparation of Graphitic Oxide. J. Am. Chem. Soc. **1958**, 80, 1339
- [3] Hofmann, U. et al; Untersuchungen über Graphitoxyd. Z. Anorg Allg. Chem. **1937**, 234, 311
- [4] Staudenmaier, L. Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **1898**, 31, 1481
- [5] Kim, F. et al; Graphene Oxide: Surface Activity and Two-Dimensional Assembly. Adv. Mater. **2010**, 22, 195
- [6] Li, H.L. et al; Highly conducting graphene sheets and Langmuir–Blodgett films. Nat. Nanotechnol. **2008**, 3, 538
- [7] Eda, G. et al; Chemically Derived Graphene Oxide: Towards Large-Area Thin-Film Electronics and Optoelectronics. Adv. Mater. **2010**, 22, 2392
- [8] Tang, T. et al; Identifying the magnetic properties of graphene oxide, Appl. Phys. Lett. **2014**, 104, 123104

5. Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową albo artystyczną realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej lub instytucji kultury, w szczególności zagranicznej.

Jestem współautorem **43** publikacji opublikowanych w czasopismach z bazy JCR, **18** rozdziałów w monografiach naukowych, **2** publikacji typu „*Proceeding*” oraz **10** zgłoszeń patentowych. W ponad 60% moich publikacji występują współautorzy spoza mojego macierzystego Wydziału (Chemii UŁ), co wynika z faktu, iż w trakcie swojej kilkuletniej działalności naukowej nawiązałam współpracę z innymi zespołami badawczymi oraz odbyłam kilkanaście staży w ośrodkach krajowych i zagranicznych. Poniżej wymieniam moje staże naukowe, odbyte po obronie doktoratu, które zwieńczyłam istotnym osiągnięciem, np. publikacją w czasopiśmie z listy JCR, rozdziałem w monografii lub wystąpieniem konferencyjnym. Wszystkie odbyte staże wymieniam w Załączniku 7.

Miejsce stażu	Nr	Finansowanie	Daty	Przebieg stażu	Skutek naukowy
WSPÓŁPRACA MIĘDZYKRAJOWA					
Macedonia, Skopje Ss. Cyril and Methodius University Faculty of Natural Sciences and Mathematics Institute of Chemistry	1	NCN	25.06.18 - 16.07.18	Badania naukowe	N. Festinger, K. Morawska, V. Ivanovski, M. Ziąbka, K. Jedlińska, W. Ciesielski, S. Smarzewska; " <i>Comparative Electroanalytical Studies of Graphite Flake and Multilayer Graphene Paste Electrodes</i> "; Sensors, (2020), 20, 1684. D. Guziejewski, S. Smarzewska, V. Mirceski; " <i>Alternatywne elektrochemiczne techniki pomiarowe oraz sposoby analizy danych</i> " 62. Zjazd PTChem i SITPChem, Warszawa, 2-6.09.2019r.
	2	Erasmus	29.09.17 - 06.10.17	Badania naukowe oraz	D. Guziejewski, S. Smarzewska, V. Mirceski; " <i>Can we further increase</i>

				aktywność dydaktyczna	<i>sensitivity of the electrochemical measurements?"</i> Bioelectrochemistry and Bioelectronics of macromolecules (JW70), Brno, Czechy, 12-15.06.2018r.
Republika Czeska, Pardubice University of Pardubice Faculty of Chemical Technology Department of Analytical Chemistry	3	CEEPUS	26.01.18 - 02.02.18	Badania naukowe oraz aktywność dydaktyczna	K. Morawska, K. Jedlińska, S. Smarzewska, R. Metelka, W. Ciesielski, D. Guziejewski; <i>„Analysis and DNA interaction of the profluralin herbicide”</i> Environmental Chemistry Letters, (2019), 17 (3), 1359.
	4	CEEPUS	02.03.14 - 16.03.14	Badania naukowe oraz aktywność dydaktyczna	S. Dal Borgo, H. Sopha, S. Smarzewska, S.B. Hocevar, I. Svancara, R. Metelka; <i>„Macroporous Bismuth Film Screen-Printed Carbon Electrode for Simultaneous Determination of Ni(II) and Co(II)”</i> Electroanalysis, (2015), 27(1), 209.
	5	CEEPUS	22.09.13 - 28.09.13	Badania naukowe oraz aktywność dydaktyczna	S. Smarzewska, R. Metelka, D. Guziejewski, M. Skowron, S. Skrzypek, M. Brycht, W. Ciesielski; <i>„Voltammetric behaviour and quantitative determination of pesticide iminoctadine”</i> Anal. Methods, (2014), 6, 1884.
	6		03.02.13 - 17.02.13	Badania naukowe oraz aktywność dydaktyczna	S. Smarzewska, J. Pokora, A. Leniart, D. Guziejewski, R. Metelka, M. Skowron, W. Ciesielski; <i>"Wpływ pochodnych grafenu na właściwości strukturalne i elektrochemiczne elektrod</i>

					<i>pastowych</i> "; w <i>"Elektrochemia stosowana"</i> Wydawnictwo Naukowe AKAPIT, Kraków 2015
Turcja, Ankara Ankara Univeristy, Faculty of Pharmacy, Analytical Chemistry Department	7	Erasmus	21.10.13 - 25.10.13	Badania naukowe oraz aktywność dydaktyczna	M. Brycht, S. Skrzypek, N. Karadas, S. Smarzewska, B. Bozal-Palabiyik, S. A. Ozkan, B. Uslu; <i>"Voltammetric behavior and determination of antidepressant drug paroxetine at carbon based electrodes"</i> ; Ionics, (2015), 21(8), 2345.
WSPÓŁPRACA KRAJOWA					
Polska, Kraków Akademia Górniczo- Hutnicza Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki Katedra Chemii Analitycznej i Biochemii	8	Środki statutowe	19.07.17 - 23.07.17	Badania naukowe	K. Morawska, S. Smarzewska, D. Guziejewski, K. Jedlińska, W. Ciesielski; <i>"Elektrochemiczne badania tolbanu"</i> ; w <i>"Współczesne metody i sensory elektrochemiczne"</i> Wydawnictwo Naukowe AKAPIT, Kraków 2018
Polska, Lublin Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej Wydział Chemii Katedra Chemii Analitycznej	9	Środki statutowe	15.12.13 - 20.12.13	Badania naukowe	D. Guziejewski, M. Brycht, A. Nosal-Wiercińska, S. Smarzewska, W. Ciesielski, S. Skrzypek; <i>"Electrochemical study of the fungicide acibenzolar-s- methyl and its voltammetric determination in environmental samples"</i> J. Environ. Sci. Health B, (2014), 49(8), 550.

W roku 2023 rozpoczęłam współpracę z Wydziałem Fizyki i Informatyki Stosowanej UŁ. Ma ona na celu opracowanie nowych sensorów opartych na materiałach grafenowych. Owocem tej współpracy, na dzień dzisiejszy, jest zgłoszenie patentowe (autorzy: dr Sylwia Smarzewska, dr hab. Paweł Kowalczyk, prof. UŁ) pt. „Korpus elektrody do pomiarów elektrochemicznych na monowarstwie grafenu” (P.445194).

Zakład Analizy Instrumentalnej prowadzi także szeroko zakrojoną współpracę z naukowcami z Wydziału Biologii UŁ dotyczącą elektrochemicznego wykrywania i charakteryzowania interakcji DNA. Współpracę tę zapoczątkowałam w roku 2016. Od tego czasu powstało wiele publikacji (np. *K. Morawska, T. Popławski, W. Ciesielski, S. Smarzewska; "Electrochemical and spectroscopic studies of the interaction of antiviral drug Tenofovir with single and double stranded DNA"; Bioelectrochemistry, (2018), 123, 227.*; *K. Morawska, T. Popławski, W. Ciesielski, S. Smarzewska; "Interactions of lamotrigine with single- and double-stranded DNA under physiological conditions"; Bioelectrochemistry, (2020), 136, 107630*) i wystąpień konferencyjnych dotyczących tej tematyki, a także praca doktorska Pani Kamili Koszelskiej pt. "Wykorzystanie technik woltamperometrycznych w elektroanalizie i badaniach interakcji DNA", której byłam promotorem pomocniczym. Aktualnie Wydziały Chemii i Biologii UŁ realizują wspólnie grant badawczy „Interdyscyplinarne badania interakcji DNA”, którego jestem kierownikiem.

6. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę lub sztukę.

Działalność organizacyjna i popularyzująca naukę:

- Byłam organizatorem 5 konferencji (wymieniono w załączniku 7)
- Od roku 2017 jestem koordynatorem z ramienia UŁ, sieci CEEPUS „Food Safety For Healthy Living”, która umożliwia realizację staży naukowych i dydaktycznych studentom, doktorantom i pracownikom.
- Biorę także czynny udział w działaniach, które mają zachęcić młodzież do zainteresowania się nauką, do tego celu szczególnie upodobałam sobie kryminalistyczne aspekty chemii analitycznej, które wykorzystywałam np. podczas Dni Otwartych gdzie prezentowałam stanowisko do analizy daktyloskopowej czy też w ramach wykładu na Festiwalu Nauki, Techniki i Sztuki w Łodzi oraz Akademii Ciekawej Chemii.
- W konkursie na prowadzenie badań naukowych służących rozwojowi działalności naukowej studentów Uniwersytetu Łódzkiego – „Stypendium Studencki Grant Badawczy” pełniłam funkcję recenzenta.
- W konkursie Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza („IDUB”) na projekty badawcze prowadzone przez uczestników studiów doktoranckich i szkół doktorskich „Doktoranckie Granty Badawcze” pełniłam funkcję recenzenta.
- Jako doktorantka byłam w roku 2009 Elektorem Rady Głównej Szkolnictwa Wyższego z grona doktorantów UŁ, a w roku 2012 Elektorem Kolegium Wyborczego wyborów władz PTChem, którego jestem członkiem.
- W latach 2009-2010 pełniłam funkcję Wiceprzewodniczącej Rady Samorządu Doktorantów Wydziału Chemii, a w latach 2010-2011 Przewodniczącej Samorządu Doktorantów Wydziału Chemii. W latach 2010/2011 byłam także przedstawicielem doktorantów w Radzie Wydziału Chemii UŁ.

Działalność dydaktyczna (po doktoracie)

- Nagroda Rektora UŁ, indywidualna stopnia drugiego za osiągnięcia dydaktyczne (2017)

- Pełniłam funkcję opiekuna:
 - projektu ScienceHub finansowanego przez MNISW mającego na celu współpracę trójstronną pomiędzy osobami studiującymi, opiekunami naukowymi oraz przemysłem, w celu realizacji projektów naukowych i rozwiązań aplikacyjno-wdrożeniowych. W ramach ScienceHub zrealizowałam projekt pt. „Ustalenie warunków procesu technologicznego wytlaczania oleju sezamowego, gwarantujących optymalną korelację pomiędzy zawartością prozdrowotnego sezamolu a właściwościami organoleptycznymi oleju”.
 - sześciu Indywidualnych Programów Studiów
 - Studenckiego Grantu Badawczego
 - dwóch studentów realizujących STUDENTS'POWER
 - sześciu studentów odbywających praktyki nieobligatoryjne

- Promotor pomocniczy w ukończonym przewodzie doktorskim: 2
- Liczba ukończonych prac magisterskich, których byłam opiekunem: 9
- Liczba ukończonych prac magisterskich, których byłam promotorem: 6 (nagrody: *Nagroda im. "Profesora Romualda Skowrońskiego"* za najlepszą pracę magisterską przygotowaną na Wydziale Chemii Uniwersytetu Łódzkiego w roku akademickim 2016/2017 oraz wyróżnienie w konkursie *Metrohm Young Chemist Award 2018* za najlepszą pracę magisterską, licencjacką, inżynierską lub doktorską (2018)).
- Liczba ukończonych prac licencjackich, którymi kierowałam: 13
- Liczba recenzowanych prac licencjackich: 8
- Liczba recenzowanych prac magisterskich: 5

- Pełniłam również funkcję konsultanta naukowego pracy magisterskiej przygotowywanej na uniwersytecie w Pardubicach (promotor dr inż. Radovan Metelka).

- Od 2012 roku jestem zatrudniona na stanowisku adiunkta naukowo–dydaktycznego i prowadziłam/prowadzę zajęcia:

1) laboratoryjne:

- Podstawy analizy kryminalistycznej i sądowej (Koordynator przedmiotu)
- Podstawy technik nieseparacyjnych
- Podstawy metod analizy instrumentalnej A
- Podstawy metod analizy instrumentalnej B
- Nowoczesne techniki analizy instrumentalnej
- Zastosowania technik nieseparacyjnych. Wykorzystanie konduktometrii w miareczkowaniach strąceniowych i kompleksometrycznych
- Zastosowanie metod analizy instrumentalnej A. Zastosowanie konduktometrii w analizie próbek naturalnych
- Zastosowanie metod analizy instrumentalnej A. Zastosowanie spektrofotometrii do wyznaczania stałych fizykochemicznych
- Chemia analityczna II z elementami analizy instrumentalnej
- Nowoczesne metody badań substancji chemicznych
- Specjalistyczne warsztaty chemiczne

2) konwersatoryjne/seminaryjne:

- Seminarium - IPS
- Metrologia i walidacja

3) wykłady:

- Podstawy analizy kryminalistycznej i sądowej (Koordynator przedmiotu)

- Prowadziłam i koordynowałam także przedmioty opracowane dla studentów studiujących w ramach Indywidualnego Programu Studiów:

- Techniki woltamperometryczne w teorii i praktyce 1
- Techniki woltamperometryczne w teorii i praktyce 2
- Metody chemometryczne w woltamperometrii

- Woltamperometryczna analiza związków biologicznie czynnych 1
 - Woltamperometryczna analiza związków biologicznie czynnych 2
- Koordynuję działania na rzecz pracowni studenckich II roku I stopnia studiów odbywających się w Zakładzie Analizy Instrumentalnej.
- Jestem wielokrotnym laureatem konkursu „Złote kolby”, głównie w kategorii „Najciekawsze zajęcia”, przyznawanego przez Studenckie Koło Naukowe Chemików Uniwersytetu Łódzkiego.

7. Oprócz kwestii wymienionych w pkt. 1-6, wnioskodawca może podać inne informacje, ważne z jego punktu widzenia, dotyczące jego kariery zawodowej.

Z mojego punktu widzenia, ważne są zgłoszenia patentowe (kategoria: wynalazek) dotyczące sensorów elektrochemicznych, gdyż stanowią one uzupełnienie cyklu publikacji, jako że umożliwiają prowadzenie różnego rodzaju badań z zastosowaniem materiałów grafenopochodnych, w tym pomiarów prowadzonych m.in.:

- na elektrodach opartych na zawiesinach materiałów grafenopochodnych bez konieczności stosowania podłoża np. w postaci elektrody dyskowej (Korpus elektrodowy do pomiarów elektrochemicznych, zgłoszenie: P.444434, mój udział praw autorskich wynosi: 60%),
- na elektrodach z pasty grafenowej (Korpus odnawialnej elektrody pastowej do uśrednionych pomiarów jednoczesnych, Zgłoszenie: P.445008, mój udział praw autorskich wynosi: 100%)
- na elektrodach, z pasty grafenowej, wyposażonych w precyzyjny system odnawiania (Korpus multielektrody pastowej do uśrednionych pomiarów jednoczesnych, Zgłoszenie: P.444974, mój udział praw autorskich wynosi: 90%),
- na multielektrodach dyskowych modyfikowanych materiałami grafenopochodnymi umożliwiającymi uzyskiwanie wyników uśrednionych (Korpus elektrody dyskowej do pomiarów zwielokrotnionych, Zgłoszenie: P.444330, mój udział praw autorskich wynosi: 80%),
- z zastosowaniem korpusu umożliwiającego przeprowadzenie pomiaru elektrochemicznego na monowarstwie grafenu bez konieczności stosowania podłoża np. w postaci elektrody dyskowej (Korpus elektrody do pomiarów elektrochemicznych na monowarstwie grafenu, Zgłoszenie: P.445194, mój udział praw autorskich wynosi: 99%).

Wszystkie zgłoszenia patentowe wymieniono w załączniku 7.

Trzy prace wchodzące w skład osiągnięcia naukowego, wg którego ubiegam się o nadanie stopnia doktora habilitowanego, otrzymały nagrody za najlepszą publikację Wydziału Chemii:

- **H3** - nagroda za najlepszą publikację Wydziału Chemii za rok 2017

Kategoria: Prace Oryginalne

Nagroda I stopnia: Dr **Sylwia Smarzewska** wraz z zespołem (dr Dariusz Guziejewski, dr Andrzej Leniart, prof. dr hab. Witold Ciesielski),

Tytuł publikacji: "Nanomaterials vs Amalgam in Electroanalysis: Comparative Electrochemical Studies of Lamotrigine".

- **H4** - nagroda za najlepszą publikację Wydziału Chemii za rok 2018

Kategoria: Prace Oryginalne

Nagroda I stopnia: Dr **Sylwia Smarzewska** wraz z zespołem (dr Ewa Miękoś, dr Dariusz Guziejewski, dr hab. Marek Zieliński, prof. UŁ, dr Barbara Burnat),

Tytuł publikacji: "Graphene oxide activation with a constant magnetic field".

- **H6** - nagroda za najlepszą publikację Wydziału Chemii za rok 2022

Kategoria: Prace Oryginalne

Nagroda III stopnia: Dr **Sylwia Smarzewska** wraz z zespołem: dr Natalia Festinger, dr Aneta Kisielewska, dr Barbara Burnat, dr hab. Katarzyna Ranhoszek-Soliwoda, prof. UŁ, prof. dr hab. Jarosław Grobelny, dr Kamila Koszelska, dr Dariusz Guziejewski)

Tytuł publikacji: "The Influence of Graphene Oxide Composition on Properties of Surface-Modified Metal Electrodes".

Pozostałe nagrody (chronologicznie):

- Nagroda Rektora UŁ zespołowa I stopnia za osiągnięcia naukowo-badawcze za cykl publikacji na temat "Woltamperometryczne i chromatograficzne badania związków biologicznie czynnych", 2015r.
- Nagroda Naukowa Indywidualna Fundacji UŁ za szczególne osiągnięcia naukowe w latach 2016 – 2017 w obszarze Nauk Ścisłych
- Nagroda Rektora UMCS w Lublinie - zespołowa II stopnia za cykl publikacji na temat "Opis kinetyki i mechanizmu elektrodowego oraz charakterystyka procesu adsorpcji na granicy faz elektroda-roztwór i ciało stałe-roztwór", 2017r.
- Nagroda Rektora UŁ zespołowa I stopnia za osiągnięcia naukowo-badawcze za cykl publikacji na temat "Elektrochemiczne i chromatograficzne metody badania związków chemicznych", 2018r.

- Nagroda Naukowa Dziekana Wydziału Chemii za najlepszą publikację Wydziału Chemii za rok 2020 (DOI: 10.1016/j.foodchem.2019.125789).
- Nagroda Rektora UŁ zespołowa I stopnia za osiągnięcia naukowo-badawcze za cykl publikacji "Woltamperometryczne metody oznaczania i badania związków biologicznie czynnych", 2022r.



(podpis wnioskodawcy)