



UNIwersytet
Warszawski

Wydział Chemii
Prof. Zbigniew Stojek

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Sylwii Strzałkowskiej

Pani Sylwia Strzałkowska przedstawiła rozprawę doktorską pod tytułem “Ordered biomaterials in electrochemical sensors”. Praca jest napisana w języku angielskim. Tekst jest zrozumiały, zawiera jednak sporo literówek, niefortunnie użytych słów i przypadków niewłaściwej kolejności słów w zdaniach. Powoduje to trochę niepotrzebnego zamieszania. Przejrzystość dyskusji otrzymanych wyników też mogłaby być lepsza. Pod koniec pracy znajduje się 10. stronicowe streszczenie w języku polskim. Sumaryczna liczba stron pracy wynosi 178. W pracy znajduje się 75 rysunków, 3 tabele i 379 odnośników do literatury.

Tytuł pracy jest zakreślony dosyć szeroko. W ramach tego tytułu doktorantka badała elektrootlenianie wolnej i związanej guaniny na węglowych materiałach elektrodowych zmodyfikowanych i uaktywnionych warstwami polimeru, żelu i nanocząstkami platyny. Elektrootlenianie guaniny w niciach DNA w obecności błękitu metylenowego pozwoliło na wyciągnięcie wniosków odnośnie oddziaływań między guaniną i tym związkami. Mezoporowaty krzem również został przebadany jako podłoże do potencjalnych sensorów DNA.

Konstrukcja pracy jest tradycyjna. Po przedstawieniu listy skrótów używanych w pracy autorka przechodzi do małego wstępu i określa cel pracy. Po tym zaczyna się pierwsza, literaturowa część pracy nazwana przez Doktorantkę „Podstawy (Background)”. Opis zaczyna się od przedstawienia kwasu deoksyrybonukleinowego (DNA), jego budowy i możliwych konformacji. Następnie opisana jest jedna z zasad występujących w DNA – guanina. Jest to zasada, którą stosunkowo najłatwiej można utlenić; ma najkorzystniejszy potencjał utleniania. Doktorantka przedstawia aktualny stan wiedzy dotyczący złożonego procesu elektrootleniania guaniny.

Następnie przechodzi do omówienia działania biosensorów. Zaczyna od biosensorów elektrochemicznych. Na stronie 30. trochę niefortunnie opisała działanie elektrody odniesienia i elektrody pomocniczej w pracy biosensora. Nie zgadzam się w pełni również ze zdaniem twierdzącym, że mechanizm transdukcji polega na przekształceniu energii biochemicznej reakcji w formę elektryczną. To aktualnie jest znacznie szersza transformacja. Po detektorach elektrochemicznych w pracy skrótowo opisane są detektory optyczne, a następnie pojawia się podrozdział dotyczący cząsteczek mocno oddziałujących z niciami DNA. Szerzej opisany jest tutaj błękit metylenowy (MB), który wykorzystany jest w pracy ekperymentalnej Doktorantki.

Drugi rozdział literaturowy dotyczy materiałów elektrodowych użytych do konstrukcji elektrochemicznych biosensorów. Najpierw omówione są różne materiały węglowe: węgiel szklisty, grafit, sitodrukowany grafit i nanorurki węglowe jako popularny materiał modyfikujący powierzchnie elektrodowe. Następnie zwięźle opisane są inne materiały – modyfikatory: nanocząstki platyny, polimery przewodzące: polianilina i polioktylotiofen i wybrane hydrożele oparte na metakrylanach. W osobnym rozdziale, trzecim, opisane jest użycie porowatego krzemu do produkcji biosensorów, głównie biosensorów optycznych. Pod koniec rozdziału Autorka niefortunnie deklaruje, że taki sensor będzie używać do detekcji oddziaływań między DNA i guaniną.

W rozdziale czwartym opisane są metody eksperymentalne użyte w pracy. Doktorantka zaczyna od metod elektrochemicznych. Tu chciałbym zwrócić uwagę, że w równaniu Randlesa Sevcika brakuje potęgi $\frac{1}{2}$ przy wyrażeniu (nF/RT) . Z kolei wyrażenie (2) jest wzorem na prąd pikowy, a nie na potencjał pikowy. Opis rysunku 33 jest nieprawidłowy. Trzeba także dodać, że prąd pikowy w woltamperometrii pulsowej różnicowej jest proporcjonalny do stężenia analitu zarówno dla procesów odwracalnych jak i nieodwracalnych. W kolejności w dysertacji omawiane są metody spektroskopowe: UV-Vis-NIR, Raman, FTIR, AFM, DynamicFM i SEM. W tej części małą wpadką jest wpis na stronie 76, że kiedy atom absorbuje energię, elektrony są przenoszone z najwyższych zajętych orbitali na najniższe niezajęte. Na opisie spektroskopii część pierwszej rozprawy się kończy. Trzeba przyznać, że Doktorantka odniosła się w tej części do wszystkich ważniejszych zagadnień przedstawionych w części eksperymentalnej i do użytej do pomiarów aparatury.

W dwóch krótkich rozdziałach, szóstym i siódmym, Doktorantka opisała użyte odczynniki, stosowaną aparaturę i elektrody. Podane zostały sposoby preparacji roztworów i ich przechowanie, czyszczenie i modyfikacja elektrod przed pomiarami i stosowane procedury pomiarowe.

Otrzymane wyniki prac eksperymentalnych opisane zostały w rozdziale 7. Doktorantka deklaruje tam, że w pracy doktorskiej umieściła tylko wybrane, najbardziej interesujące rezultaty a więcej wykresów i dyskusji można znaleźć w jej publikacjach. Rozdział 7 rozpoczyna się przedstawieniem danych na temat elektrootleniania guaniny na niemodyfikowanych elektrodach z węgla szklanego. Dużą wagę przyłożyła tutaj Doktorantka do wykazania adsorpcji substratu i produktu reakcji elektrodowej. Adsorpcja ta ewidentnie występuje i jest najbardziej uwidoczniła w pH 7,45; jednak do interpretacji liniowej zależności na rysunku 49 trzeba podejść z ostrożnością, bo 50-krotny wzrost szybkości polaryzacji powoduje tylko około ośmiokrotny wzrost prądu utlenienia guaniny. Woltamperogram ma mieszany charakter. Zupełnie inna sytuacja zobrazowana jest na rysunku 67, gdzie prąd utleniania guaniny zależy liniowo od szybkości zmian potencjału i prosta ma prawie odpowiednie nachylenie. Podobnie jest z wykresem Nyquista na rysunku 61b; niekoniecznie jest on dowodem na silną adsorpcję guaniny na węglu szklanym; w czasie modulacji ac powstają przecież produkty utleniania.

Doktorantka przebadła szereg elektrod wykonanych z różnych form węgla jako elementów wyjściowych do konstrukcji sensorów. Istotnymi ocenianymi elementami były stopień rozwinięcia powierzchni elektrody i odwracalność wybranego modelowego układu red-oks. Elektrody z węgla szklanego były modyfikowane wielościennymi nanorurkami węglowymi, polianiliną, PAMPSA, polioktylotiofenem, hydrożelem i nanocząstkami platyny. Użyte były też sitodrukowane elektrody. Doktorantka poszukiwała idealnych warunków do utleniania guaniny w niciach DNA; chodziło o uzyskanie najwyższych i najbardziej powtarzalnych woltamperometrycznych sygnałów. Porównując uzyskane wyniki trzeba uznać, że niewątpliwie elektrody modyfikowane wypadły znacznie lepiej od niemodyfikowanych elektrod węglowych. Intensywność pików guaniny była znacznie wyższa w przypadku elektrod pokrytych hydrożelem, polimerami i nanocząstkami platyny.

Do finalnych eksperymentów, w których na elektrodzie unieruchomiono nici DNA i badano utlenianie guaniny w DNA w obecności błękitu metylenowego, Doktorantka wybrała elektrodę z węgla szklanego modyfikowaną polioktylotiofenem i nanorurkami.

Woltamperogramy błękitu metylenowego i guaniny były dobrze ukształtowane, co dobrze wróży zastosowaniu tego układu eksperymentalnego do konstrukcji biosensorów czułych na obecność związków oddziałujących z DNA. Doktorantka spekuluje również, że biosensory oparte na monitorowaniu sygnałów utleniania guaniny przydatne będą do detekcji uszkodzeń DNA. Doktorantka widzi perspektywy dla swojego podejścia do konstrukcji biosensorów, chociaż brak jest tutaj głębszej analizy i wyrazistych przykładów.

W końcowej części pracy Pani Strzałkowska opisuje nieco inne, nieelektrochemiczne eksperymenty z guaniną. Guaninę wprowadza na podłoże z porowatego krzemu. Porowaty krzem charakteryzował się wysokim rozwinięciem powierzchni i posiadał zdolność fotoluminescencji. Był również biokompatybilny. To podłoże zostało użyte do konstrukcji sensora optycznego. Wykonane przez Doktorantkę eksperymenty pokazały, że DNA może lokować się w porach krzemu, a otrzymane spektroskopowe dane pozwalały zidentyfikować utlenioną formę guaniny. Otrzymane rezultaty wyraźnie wskazują na użyteczność porowatego krzemu jako podłoża do konstrukcji biosensorów, wskazują również kierunek dalszych udoskonaleń w przygotowaniu warstw porowatego krzemu.

Doktorantka jest współautorką trzech publikacji, kolejna praca jest na etapie poprawek po recenzjach i dwie prace są w przygotowaniu do wysyłki. Wyniki uzyskane w ramach pracy doktorskiej zostały przedstawione również na konferencjach naukowych w postaci ustnych komunikatów i kilku posterów.

W podsumowaniu chciałbym stwierdzić, że moim zdaniem przedłożona praca spełnia warunki stawiane rozprawom doktorskim i stawiam wniosek o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Warszawa, 25.03.2016 r.



Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk

Zakład Procesów Elektrodoowych

ul. Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa

prof. dr hab. Marcin Opałło

Tel. +(48 22) 343 3375
Fax +(48 22) 343 3333
E-mail: mopal@ichf.edu.pl

7 kwietnia 2016

**Recenzja rozprawy doktorskiej
„Ordered biomaterials in electrochemical sensors”
mgr Sylwii Strzałkowskiej
z Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego**

W recenzowanej rozprawie zostały opisane próby konstrukcji podłoży do czujników DNA oraz wyniki badań ich właściwości. Prace zostały wykonane pod kierunkiem prof. dr hab. Maj-Żurawskiej na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, a także na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej oraz Uniwersytecie Akademii Abo w Turku w Finlandii. Mentorami Doktorantki byli także prof. dr hab. Władysław Wieczorek oraz prof. dr hab. Andrzej Lewenstam z wyżej wymienionych uczelni.

Obszar, do którego należą przeprowadzone przez mgr Strzałkowską badania jest w ostatnich latach bardzo popularny, ze względu na potrzebę uproszczenia i optymalizacji coraz szerzej stosowanych czujników DNA. Niewątpliwie ich konstrukcja stanowi wyzwanie dla licznych badaczy zajmujących się modyfikacją powierzchni, m.in. elektrochemików.

W mojej opinii tytuł rozprawy jest zbyt ogólny, ponieważ rozprawa dotyczy tylko czujników DNA. Jest jednocześnie zbyt szczegółowy, ponieważ Autorka nie zajmowała się tylko czujnikami elektrochemicznymi a ponadto nie wszystkie testowane biomateriały tworzą uporządkowane struktury.

Rozprawa ma układ dość standardowy i przejrzysty. Obejmuje ona krótki wstęp i opis celów pracy, część literaturową, część eksperymentalną, w której skład zaskakująco wchodzi obszerny rozdział opisujący wyniki uzyskane przez Doktorantkę i ich dyskusję oraz wnioski i cytowaną literaturę. Nietypowe jest to, że objętość części literaturowej i tej, w której zostały opisane wyniki są podobne.

W krótkim wstępie Autorka opisuje zwięźle aktualny stan wiedzy w obszarze do którego należą przeprowadzone badania i podaje uzasadnienie ich podjęcia. Co ciekawe, nie wspomina tu o uporządkowanych ("ordered") materiałach wymienionych w tytule. Następnie Doktorantka definiuje trzy cele rozprawy. Pierwszym z nich jest optymalizacja konstrukcji elektrody na bazie dwóch węglowych podłoży: węgla szklanego i sitodrukowanej elektrody węglowej, tak aby uzyskać jak największe wzmocnienie piku utlenienia guaniny. Drugi to wzmocnienie sygnału utleniania guaniny. Przyznam się, że nie widzę tu większej różnicy. Natomiast to co Autorka wymienia jako trzeci cel badań jest po prostu jednozdaniowym ich opisem.

Autorka podzieliła część literaturową na cztery rozdziały dotyczące DNA jako materiału wykorzystywanego w bioczuJNIKACH ("DNA as a material in biosensors"), materiałów elektrodowych wykorzystywanych w elektrochemicznych bioczuJNIKACH, porowatego krzemu oraz charakterystyki wykorzystywanych metod badawczych.

W pierwszym rozdziale opisane zostały struktura i właściwości DNA oraz właściwości guaniny jako najłatwiej utlenianej zasady purynowej, ze szczególnym uwzględnieniem jej właściwości elektrochemicznych. Autorka słusznie podkreśla istnienie różnych koncepcji mechanizmu jej reakcji. W następnym rozdziale dotyczącym biosensorów DNA trudno mi było znaleźć zwięźle sformułowaną definicję bioczuJNIKA. Może warto by było przytoczyć np. tę zaproponowaną przez IUPAC w 1992 roku. Z kolei krótki rozdział dotyczący bioczuJNIKÓW elektrochemicznych DNA jest nieprzejrzysty i trudno mi było śledzić myśli Autorki. Znacznie klarowniej napisany został rozdział dotyczący optycznych czuJNIKÓW DNA. Co więcej na końcu tego podrozdziału znalazłem odniesienie do projektu badawczego Autorki, czego nie zauważyłem w poprzednim rozdziale. Następnie zostały opisane oddziaływania wybranych cząsteczek z DNA ze szczególnym uwzględnieniem błękitu metylenowego oraz wybrane zastosowania bioczuJNIKÓW ze szczególnym uwzględnieniem bioczuJNIKÓW DNA.

Kolejny rozdział części literaturowej dotyczy materiałów elektrodowych stosowanych w bioczułnikach, ze szczególnym uwzględnieniem materiałów węglowych stosowanych przez doktorantkę: węgla szklanego i RVC oraz węglowych elektrod sitodrukowanych. Przedstawiony opis jest zwięzły i wystarczający. Może tylko warto by dodać informację o sposobach otrzymywania węgla szklanego. W kolejnym podrozdziale Autorka dokonuje przeglądu prac dotyczących podobnych sposobów modyfikacji elektrody materiałami, które stosowała w badaniach tzn. nanorurkami węglowymi, nanocząstkami platyny czy wybranymi polimerami przewodzącymi. Niestety z tego podrozdziału nie wynika przyczyna takiego wyboru materiałów. Cały rozdział jest zakończony bardzo zwięzłym podsumowaniem zastosowań różnych materiałów w bioczułnikach elektrochemicznych.

Następny rozdział został poświęcony porowatemu krzemowi. Autorka zwróciła w nim szczególną uwagę na strukturę tego materiału, możliwości modyfikacji powierzchni i wykorzystanie jako elementu bioczułnika, co niewątpliwie ma związek z tematem rozprawy. Jest to jedyny z omawianych w niej materiałów o uporządkowanej strukturze.

W ostatnim rozdziale Części Literaturowej zostały zwięzłe opisane metody badawcze stosowane przez Doktorantkę. Zwracam uwagę, że woltametria cykliczna nadaje się nie tylko do uzyskania jakościowej (str. 67) informacji na temat termodynamiki i kinetyki procesów redoks. Omawiając równanie Randlesa-Sevcika (str. 68) Autorka zapomniała dodać, że podana jego forma dotyczy konkretnej temperatury, szybkość polaryzacji powinna zostać wyrażona w $V s^{-1}$ a stężenie w $mol cm^{-3}$. Liniowa zależność prądu piku od pierwiastka z szybkości polaryzacji elektrody nie świadczy wcale o chemicznej odwracalności procesu, ale o transporcie substratu reakcji na drodze dyfuzji. Muszę przyznać, że to spora liczba błędów w jednym krótkim paragrafie. Ale na tym nie koniec. Wbrew temu co pisze (także na str. 68) Autorka przebieg przedstawiony na Rys. 30 nie ma charakteru "schodkowego" ("staircase"). W opisie woltamogramu (Fig. 31) Autorka posługuje się pojęciami potencjału utleniania ("oxidation potential") i redukcji ("reduction potential"). Ciekaw jestem jak je definiuje? I doprawdy nie rozumiem dlaczego na rysunku 31 Autorka umieściła dwa woltamogramy, gdy całą informację można by było przekazać na jednym. Ponadto tekst (str. 69) sugeruje, że rys. 31 pochodzi z pracy 347, co nie jest

prawdą. Jeśli nie to skąd? Nie mogę się też zgodzić z określeniem przyłożenia potencjału jako wzbudzenie ("excitation").

Opis woltametrii różniczkowej pulsowej (str. 70 i następne) też jest niejasny. Co to jest "interval potential". Nie znajduję go na rys 32 gdzie pokazano zależność potencjału od czasu. Na tym samej zależności warto byłoby zaznaczyć potencjały przy których następuje pomiar prądu, co jest szczególnie ważne w tej technice. Czy rys. 33 rzeczywiście pochodzi z książki „Electrochemical Methods” Barda i Faulknera (ref. 351)?

Kolejny podrozdział to opis spektroskopii impedancyjnej (str. 72 i następne). Nie zgadzam się ze stwierdzeniem Autorki, że ta technika opisuje zjawisko. Zazwyczaj w celu zwiększenia czytelności wykresu Nyquista skala obu osi powinna być jednakowa (patrz rys 35). Element stałofazowy nie jest parametrem bezwymiarowym (str. 74)! Zwracam też uwagę, że zakres częstotliwości w pomiarach tą metodą powinien być jak najszerszy i warto było wspomnieć o procedurze dopasowywania obwodu.

Następnie Autorka opisuje metody spektroskopowe i mikroskopowe, ze szczególnym uwzględnieniem tych które wykorzystwała w swoich badaniach. Opis ten jest dość pobieżny, ale w miarę poprawny. Zastanawiam się tylko czy rzeczywiście istnieje termin "spectral absorbance" (str. 77) i co on znaczy?

Podsumowując, dobór tematów opisanych w części literaturowej uważam za właściwy, dobrze wprowadzające w tematykę rozprawy, a szczególnie podobają mi się odniesienia do badań własnych. Natomiast jakość tej części obniżają wspomniane wyżej błędy merytoryczne.

Kolejna część rozprawy została poświęcona przede wszystkim wynikom badań Doktorantki i ich dyskusji. W pierwszych dwóch rozdziałach zostały opisane odczynniki, aparatura i procedury eksperymentalne. Nie zauważyłem skąd pochodzą nanocząstki platyny wykorzystane do modyfikacji elektrod. Natomiast opis procedur eksperymentalnych wydaje się być wyczerpujący.

Wyniki i dyskusję Autorka podzieliła na rozdział opisujący wyniki badań elektrochemicznych guaniny na elektrodzie z węgla szklanego i pozostałych badań. Te pierwsze wskazują, że otrzymanie stabilnych woltamogramów w roztworze guaniny jest raczej trudne, szczególnie w roztworze słabo kwaśnym. Niewątpliwie

adsorpcja tego związku odgrywa istotną rolę, na co wskazuje zależność prądu piku anodowego od szybkości polaryzacji. Jednak brak jest informacji, które skany zostały wykorzystane do przedstawienia tej zależności (Rys. 49). Ciekaw jestem też czy próbowano na podstawie ładunku anodowego oszacować nadmiar powierzchniowy guaniny i co się dzieje gdy elektroda z zaadsorbowaną guaniną zostanie przełożona do roztworu elektrolitu podstawowego. Autorka podsumowuje, że wpływ pH, szybkości przemiatań i zakresu potencjałów wskazują na rozkład produktów utleniania guaniny (str. 101). Myślę, że po prostu wskazuje na to kształt voltamogramu. Pomiar impedancyjne w tym przypadku nie mają większego sensu, ponieważ (jak to widać z pomiarów voltametrycznych) stan elektrody ulega zmianie w czasie pomiaru. A na wykresie Nyquista (Rys. 51) nie widzę sugerowanego półokręgu. Abstrahując od niestabilności układu, analiza widm impedancyjnych bez towarzyszącej jej obróbki statystycznej (błąd dopasowania całego widma i poszczególnych parametrów układu zastępczego) jest bezwartościowa. Zupełnie nie rozumiem idei eksperymentu chronoamperometrycznego (Rys. 52), w którym wbrew stwierdzeniu Autorki nie rejestruje się prądu piku tylko prąd. Przecież obniżenie prądu w miarę upływu czasu występuje także w przypadku procesu odwracalnego. W opisywanym rozdziale autorka wskazała na liczne parametry wpływające na voltamogram związany z utlenianiem guaniny. Natomiast jeśli chodzi o mechanizm reakcji zostało to skwitowane jednym zdaniem „The mechanism of oxidation of guanine influences surely the presented results.” (str 104). Nie mam co do tego wątpliwości!

Kolejny rozdział opisuje elektrochemiczną, spektroskopową i mikroskopową charakterystykę wybranych podłoży. Charakterystyka elektrochemiczna została przeprowadzona z użyciem jonów heksacyjanożelazianowych. Niewątpliwie natura elektrody ma wpływ na kształt voltamogramów. Wynika to, jak pisze autorka, z różnic w powierzchni elektroaktywnej i adsorpcji próbnika redoks, ale moim zdaniem istotny jest też efekt struktury powierzchni elektrody i jej zdolności do akumulacji. Zaskakująco do porównania wybrano prądy piku a nie gęstość prądu (str. 110). Także jestem ciekaw na jakiej podstawie Autorka wnioskuje o efekcie elektrokatalitycznym nanorurek węglowych (str. 108). Wyniki badań mikroskopowych są takie jakich należało oczekiwać, choć nie rozumiem dlaczego Autorka wnioskuje, że nanocząstki platyny stabilizują nanorurki węglowe (str. 114).

Autorka podejmuje też próbę oceny oddziaływań pomiędzy powierzchnią węgla szklanego a DNA i cząsteczkami błękitu metylenowego.

Następnie zostały opisane badania elektrochemiczne guaniny na pozostałych podłożach elektrodowych. Tak jak się tego należało spodziewać w voltametrii cyklicznej elektrody z RVC wykazują duży prąd pojemnościowy obniżając stosunek sygnału do szumu. Nie musi to mieć miejsca w przypadku voltametrii różniczkowej pulsowej, ale takich eksperymentów Doktorantka nie przeprowadziła. Niewątpliwie opisana dalej modyfikacja elektrody z węgla szklanego zwiększa w niektórych przypadkach ten parametr. Niestety nie jest łatwo ten efekt dostrzec ze względu na brak ślepej próby na wykresach prezentowanych voltamogramów. Z kolei modyfikacja elektrod sitodrukowanych nanorurkami węglowymi nie jest korzystna, ale nanocząstkami platyny już tak. W tym przypadku zastanawiający jest kształt voltamogramu i pojawienie się znacznego prądu katodowego już przy potencjale powyżej 0 V. Autorka tego nie komentuje. Sugeruję też zwrócić uwagę na pracę opisującą utlenianie guaniny na elektrodzie modyfikowanej grafenem dekorowanym nanocząstkami platyny i złota, (*Electrochim. Acta* 139 (2014) 386). dzięki, jak wnioskuję doktorantka, efektowi katalitycznemu. Ciekaw jestem na czym oparty jest ten wniosek. Sygnał utleniania guaniny można też zaobserwować na elektrodzie modyfikowanej polianiliną i hydrożelem. W tym pierwszym przypadku powierzchnia elektrody monitorowana jest przy pomocy spektroskopii Ramana, ale Autorka ich prawie nie komentuje.

Dalej następuje skok tematyczny czyli krótki podrozdział poświęcony badaniu elektrody modyfikowanej wybranym oligonukleotydem w roztworze błękitu metylenowego (str. 128). I tu znacznie ułatwiłby dyskusję wynik eksperymentu na elektrodzie modyfikowanej oligonukleotydem w nieobecności błękitu metylenowego. Ciekaw jestem dlaczego wybrano do eksperymentów tak duże stężenie tego związku skoro wiadomo, że łatwo on się adsorbuje an powierzchni elektrody.

Ostatni podrozdział poświęcony jest, jak pisze Autorka, czujnikowi optycznemu opartemu na porowatym krzemie. Autorka przedstawia jak widma porowatego krzemu zależą od sposobu jego modyfikacji, co jest dość oczywiste. Dalej zostały przedstawione widma odbiciowe tych samych materiałów, z których wynika, że nie wszystkie z nich nadają się do wykorzystania jako podłoża czujników.

Rozprawę kończy rozdział zatytułowany "Wnioski i uwagi końcowe" Autorka przedstawia najważniejsze uzyskane przez siebie wyniki, zilustrowane tabelą. W niektórych przypadkach towarzyszą im wnioski. Ciekaw jestem, które wyniki swoich badań Autorka uważa za najważniejsze. Rozdział ten kończy podrozdział "Possible Future Directions". Nie jest jednak dla mnie jasne czy zawiera on przemyślenia Autorki czy autorów cytowanych tam dziewięciu prac.

Rozprawę kończy jej streszczenie w języku polskim obejmujące streszczenie, słowa kluczowe, opis celu pracy, skrócony opis wyników oraz wnioski i podsumowanie. Porównanie opisu celu pracy w języku angielskim (str. 18) i polskim (str. 172) wskazuje na spore rozbieżności. Np. zgodnie z opisem angielskim celem pracy była optymalizacja warunków dla zwiększenia sygnału elektrochemicznego guaniny a w polskim tekście zaprojektowanie czujnika DNA.

Rozprawa liczy 178 stron i została napisana w języku angielskim co zwiększy na pewno liczbę jej czytelników. Niestety będą musieli oni zmierzyć z angielszczyzną Doktorantki, która pozostawia wiele do życzenia m.in. ze względu na liczne błędy gramatyczne i pewną niedbałość w konstrukcji zdań, co utrudnia zrozumienie tekstu. W tekście rozprawy znalazłem wiele niezrozumiałych zdań np. "However unbound G oxidation mechanism is complex complicated..." (Str. 17), „EIS was used to characterise the charge transfer..." (str. 75)". These reactions continuing..." (str. 21), "Fig 66 shows CV's of guanine oxidation current..." (str. 122). Nie jestem pewien czy mgr Strzałkowska przeczytała choć raz całość rozprawy, co pozwoliło by uniknąć przynajmniej części błędów. Ponadto uważam, że przed złożeniem rozprawa powinna zostać poddana korekcie językowej, albo korekta (także merytoryczna) powinna zostać dokonana przez promotorkę rozprawy i jej mentorów, którzy biegle posługują się tym językiem.

Edycja tekstu rozprawy jest dość staranna, choć znalazłem sporo literówek. Natomiast jeśli chodzi o stronę graficzną to jak pisałem wyżej niektóre wykresy są po prostu nieczytelne. Więcej niż usterką jest to, że Autorka przedstawiając wyniki pomiarów prądowych posługuje się prądem lub czasem gęstością prądu. doktorantka wydaje się nie przywiązywać do tego żadnej wagi skoro stosuje obydwie konwencje na tym samym rysunku (Fig. 55)! A przecież tylko gęstość prądu umożliwi porównanie wyników uzyskanych na różnych elektrodach. Czasem podpis rysunku

nie zgadza się z jego zawartością. Fig. 45 przedstawia schematycznie modyfikację elektrody a podpis sugeruje, że przedstawia elektrodę modyfikowaną.

Podsumowując, Doktorantka dokonała pewnego postępu w konstrukcji i badaniach podłoży do czujników DNA, szczególnie jeśli chodzi o optymalizację sygnału elektrochemicznego związanego z utlenianiem guaniny. Uważam jednak, że powinna się skoncentrować na mniejszej liczbie podłoży i przeprowadzić bardziej szczegółowe badania. Także dobór podłoży nie jest jasny o czym już pisałem powyżej. Rozumiem, że w dzisiejszych czasach Doktoranci często uczestniczą w czasie swoich studiów w kilku projektach. Jednak rozprawa powinna być spójna a jej tytuł, o czym już pisałem, adekwatny do jej zawartości. Autorka wykorzystwała wiele technik eksperymentalnych, co jest niewątpliwie zaletą, jednak zaledwie w niewielkim stopniu wykorzystwała ich możliwości, przez to część badań jest bardzo powierzchowna. Podobnie opis i dyskusja wyników przedstawionych w rozprawie jest dość lakoniczna.

Mimo wyżej opisanych licznych usterek i niedociągnięć uważam, że rozprawa doktorska "Ordered biomaterials in electrochemical sensors" spełnia wymagania ustawowe i wnoszę o dopuszczenie mgr Sylwii Strzałkowskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Marcin Opałło