



**POLITECHNIKA  
GDAŃSKA**

Katedra Technologii  
Koloidów i Lipidów  
Wydział Chemiczny  
Politechnika Gdańska

20/05/2018

dr hab. Christian Jungnickel, prof. PG  
Department of Colloid and Lipid Science  
Faculty of Chemistry  
Gdansk University of Technology  
Tel: (+48) 58 347 2469  
Fax: (+48) 58 346 1923

Recenzja pracy doktorskiej mgr Patrycji Marii Zięby-Meyer pt. "Modyfikowane powierzchnie węglowe jako nowe materiały do badań elektrochemicznych"

Przedstawiona do recenzji praca doktorska pt. "Modyfikowane powierzchnie węglowe jako nowe materiały do badań elektrochemicznych" została przygotowana na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego pod opieką prof. Tadeusza Ossowskiego jako promotora i dr hab. inż. Roberta Bogdanowicza z Katedry Metrologii i Optoelektroniki Wydziału Elektroniki, Telekomunikacji i Informatyki Politechniki Gdańskiej, jako promotora pomocniczego. Dysertacja liczy 119 stron i ma typowy układ, na który składają się – część teoretyczna, cel pracy, opis metodologii, opis uzyskanych wyników, podsumowanie i wnioski oraz spis literatury obejmujący 122 pozycje. W pracy umieszczone zostały 72 ryciny i 9 tabel.

Mgr Zięba przedstawiła rozprawę doktorską dotyczącą modyfikacji i funkcjonalizacji elektrod diamentowych domieszkowanych borem, z języka angielskiego *boron doped diamond*, BDD. Rosnące zainteresowanie elektrodami BDD wynika z wielu czynników. m.in. bierności chemicznej, wysokiego przewodnictwa cieplnego i wysokiej wytrzymałości mechanicznej. Te właściwości, oraz wysoki współczynnik sygnału do tła sprawiają, że elektrody BDD są popularnym materiałem do zastosowań elektroanalitycznych. Elektrody BDD są

 **DZIEKANAT**  
Wydziału Chemii UG

Wpłynęło dn. 22.05.2018r.

L.dz. 8010-HCh/KC-1020/18



wykorzystywane do detekcji lub degradacji związków organicznych i nieorganicznych, skupiając się na związkach możliwych do utlenienia. Duże zainteresowanie modyfikowanymi elektrodami BDD, związane jest z szerokim oknem potencjałowym w środowiskach wodnych, szczególnie w zakresie polaryzacji anodowej oraz niskimi prądami tła. Umożliwia to bezpośrednie określenie stężenia analitów zawierających aminy alifatyczne, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne czy siarkę, które są rzadko wykrywane przez konwencjonalne elektrody niepoddane modyfikacji (*bare electrodes*). Modyfikacja powierzchni BDD pozwala natomiast na stworzenie specyficznych czujników elektrochemicznych, charakteryzujących się wysoką czułością detekcji. Ponadto, opracowane przez mgr Ziębę elektrody mogą być wykorzystane do usuwania zanieczyszczeń ze ścieków skażonych np. sulfamerazyną.

Doktorantka opracowała i przetestowała metodę modyfikacji elektrod, co uwzględniało obróbkę wstępną elektrod i przez to ich czyszczenie. Procesy czyszczenia i obróbki wstępnej są niezbędne do uzyskania powtarzalnych rezultatów badań prowadzonych na elektrodach BDD. Metoda modyfikacji polegała na polimeryzacji polialliloaminy w plazmie impulsowej wzbudzonej mikrofalami. Zmodyfikowane powierzchnie były następnie dodatkowo sfunkcjonalizowane aminokwasami i pochodnymi chinonu, melaminą i rodaminą 110, aby posłużyć do detekcji adeniny, guaniny, cytozyny, tyminy, deoksyadenozyny, deoksyguanozyny, 2'-deoksyadenozyno-5' monofosforanu, 2'-deoksyguanozyno-5' monofosforanu i kofeiny (należy zauważyć, że skróty nazw związków użytych do funkcjonalizacji i wymienionych w Tabeli 2 nie zostały wyjaśnione). Każdy etap przygotowywania elektrod był dokładnie przetestowany i opisany. Opracowanie elektrod do detekcji wyżej wymienionych analitów ma duże znaczenie w wielu zastosowaniach biotechnologicznych. Metoda modyfikacji i funkcjonalizacji stanowi duże osiągnięcie naukowe, zarówno z poznawczego, jak i naukowego punktu widzenia.

Wykonany przegląd literatury świadczy o dogłębnym i zgodnym z najbardziej aktualnym stanem wiedzy zrozumieniu procesów zachodzących przy syntezie i modyfikacji elektrod.

Duża aktywność naukowa Doktorantki przejawia się w licznych publikacjach naukowych, których jest współautorką. Mgr Zięba przedstawiła jako część swojej pracy doktorskiej osiem artykułów naukowych, których całkowity współczynnik



*impact factor* (IF) wyniósł 21,108 (średni IF - 2, 639) oraz 44 doniesienia konferencyjne.

Zarówno do pracy doktorskiej, jak i do niektórych z przedstawionych ośmiu prac mam dodatkowe pytania:

Strona 23 i 67 (włączając Rycinę 37) oraz publikacja Fabiańska, A., Bogdanowicz, R., Zięba, P., Ossowski, T., Gnyba, M., Ryl, J., ... & Siedlecka, E. M. (2013). Electrochemical oxidation of sulphamerazine at boron-doped diamond electrodes: Influence of boron concentration. *physica status solidi (a)*, 210(10), 2040-2047. Dlaczego wybrane zostały elektrody cechujące stosunek [B]/[C] w mieszanice gazowej na poziomie 2 000, 5 000, and 10 000 ppm? Doktorantka stwierdziła, że wraz ze zwiększaniem stężenia B wzrastało także przewodnictwo (nie jest to widoczne na Rycinie 37, gdzie rezystencja osiągnęła plateau przy stężeniu boru 5000 ppm). Ani z pracy doktorskiej, ani z załączonych prac nie wynika, że przygotowane zostały elektrody z większą ilością boru. Jeżeli optymalne stężenie B wyniosło 10 000 ppm, dlaczego nie zostało przetestowane wyższe stężenie niż 10 000 ppm dla potwierdzenia, że stężenie 10 000 ppm jest optymalne? W publikacji, dokładne wyjaśnienie, dlaczego BDD10 jest lepsze niż BDD2 nie zostało przedstawione. Jakie doświadczenie Doktorantka mogłaby zasugerować, aby dokładnie określić przyczynę różnic w wynikach?

Odnosnie syntezy elektrod opisanej na stronie 67 pracy doktorskiej oraz w pracy "Bogdanowicz, R., Sawczak, M., Niedzialkowski, P., Zieba, P., Finke, B., Ryl, J., & Ossowski, T. (2014). Direct amination of boron-doped diamond by plasma polymerized allylamine film. *physica status solidi (a)*, 211(10), 2319-2327", wspomniane zostało, że "reversibility in such a system depends on the degree of surface coverage, and layer density..." Czy te parametry ulegają zmianie w trakcie „polimeryzacji plazmy”? Na ile ciągły i powtarzalny był stopień pokrycia powierzchni i gęstość warstwy na modyfikowanej elektrodzie BDD? Dodatkowo, jak jednorodny (w odniesieniu do orientacji krystalograficznej) jest skład elektrody i jaki ma to wpływ na jej funkcjonowanie?

Ponadto, jak powtarzane pomiary wpływały na funkcjonowanie elektrody?

W rozprawie doktorskiej znajdowało się kilka drobnych błędów językowych, jak np. „eby” zamiast „zeby” na stronie 39, „ultradźwiękowej” zamiast „ultradźwiękowej” na stronie 51, „powierdziły” zamiast „potwierdziły” na stronie 85.

Z formalnego punktu analizy Dysertacji, literatura jest w większości przypadków cytowana prawidłowo, poza kilkoma wyjątkami:

Pozycja nr 1 - link do książki zamieszczonej w Google Books dotyczy książki opublikowanej w 1994 roku i nie powinien być cytowany jako link.

Pozycje nr 20, 25, 96 dotyczą rozdziałów w książkach i nie powinny być cytowane jako link.

Pozycja nr 94 - link do książki zamieszczonej w Google Books dotyczy książki opublikowanej w 2008 roku i nie powinien być cytowany jako link.

Inne formalne aspekty dotyczą użycia znaków interpunkcyjnych. Rysunki i Tabele są w większości prawidłowo opisywane poza kilkoma wyjątkami:

Rysunek 13 – opis rycin nie powinien zawierać legendy zarówno nad jak i pod wykresem.

Okazjonalnie kropka, a nie przecinek, wykorzystywane są jako separatory dziesiętne (np. Rysunek 14, 15, 16, 28, 29, strona 60, Rysunek 39, 40, 50, 51 oraz strona 91)

Podsumowując, przedłożona dysertacja reprezentuje wysoki poziom badań naukowych. Doktorantka zastosowała szereg metod do scharakteryzowania nowych elektrod, a wykonane doświadczenia wydają się być przeprowadzone starannie i prawidłowo. Praca jest poprawnie sformatowana, dobrze zaprezentowana i bardzo interesująca. Przedstawione wyjaśnienia zachodzących zjawisk i stawiane wnioski są odpowiednie i skupione na istotnych zagadnieniach. W mojej opinii, przedstawiona do recenzji praca spełnia wszystkie ustawowe wymogi stawiane rozprawom doktorskim, wnoszę zatem o dopuszczenie mgr Patrycji Zięby do dalszych etapów przewodu doktorskiego.