



Gdańsk 10.03.2024

dr hab. inż. Marek Tobiszewski  
Katedra Chemii Analitycznej  
Wydział Chemiczny  
Politechnika Gdańska  
marek.tobiszewski@pg.edu.pl

## Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr. inż. Mikołaja Dembka zatytułowanej „Charakterystyka oraz badania adsorpcji i mechanizmu retencji faz stacjonarnych z wbudowaną grupą fosfodiesterową”

Tematyka zielonej chemii analitycznej jest coraz częściej i szerzej omawiana w literaturze naukowej. Chemik – analityk podczas wykonywanych analiz często przyczynia się do pogłębiania problemów środowiskowych, ekspozycji na czynniki szkodliwe czy powstawania odpadów. Największy problem w tym zakresie stanowią stosowane rozpuszczalniki organiczne, toksyczne odczynniki czy żrące kwasy lub zasady. Są one stosowane na etapie przygotowania próbki a rozpuszczalniki organiczne są zużywane w dużych ilościach podczas analiz z zastosowaniem chromatografii cieczowej. Dlatego dużo uwagi środowiska analityków kierowane jest na ograniczenie negatywnego oddziaływania etapu przygotowania próbki i rozdzielania z zastosowaniem chromatografii cieczowej.

Praca doktorska mgr. Inż. Mikołaja Dembka „Charakterystyka oraz badania adsorpcji i mechanizmu retencji faz stacjonarnych z wbudowaną grupą fosfodiesterową” została zrealizowana w Katedrze Chemii Środowiska i Bioanalitiky Wydziału Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu pod promotorstwem dr. hab. Szymona Bociana, prof. UMK., w zespole od lat i z sukcesami zajmującym się tematyką badania mechanizmów retencji związków w HPLC oraz opracowaniem nowych faz stacjonarnych. Za cel pracy postawiono opracowanie, syntezę i charakterystykę dwóch nowych faz stacjonarnych oraz charakterystykę dwóch innych, wcześniej opracowanych w zespole naukowym. Zastosowanie kolumn z fazami stacjonarnymi, zawierającymi grupy fosfodiesterowe pozwala na wykorzystanie wody jako fazy ruchomej, co znakomicie wpisuje się w ograniczenie opisanych we wstępie problemów definiowanych przez zieloną chemię analityczną. Wybrana tematyka badawcza i postawione cele badawcze są zatem trafne, istotne i w szerokim kontekście modne.





## KATEDRA CHEMII ANALITYCZNEJ

Praca została przedstawiona w postaci cyklu sześciu publikacji oraz wyczerpującego opisu towarzyszącego. Prace D1 oraz D2 to prace przeglądowe, pierwsza z nich dotyczy zastosowania wody jako fazy ruchomej w HPLC. Wiele uwagi poświęcono zastosowaniu wody przegrzanej, znacznie mniej wody w temperaturze zbliżonej do temperatury pokojowej. Nierównomierne proporcje w zainteresowaniu środowiska analityków wobec obu podejść potwierdzają słuszność podjętej tematyki badawczej. Praca D2 poświęcona jest zastosowaniu faz stacjonarnych, które pozwalają na rozdzielanie składników mieszaniny gdy fazą ruchomą jest zielony rozpuszczalnik. Kolejne prace to opracowanie procesów syntezy faz stacjonarnych - D3, dobór optymalnych warunków pakowania kolumny chromatograficznej - D4, badanie stosowalności opracowanych faz stacjonarnych do rozdzielania mieszanin związków o różnej polarności w warunkach RP oraz HILIC - D5, a także opracowanie procesu rozdzielania związków z grupy beta-blokerów z użyciem opracowanej fazy stacjonarnej - D6. Cykl publikacyjny jest zatem spójny tematycznie, logiczny i stanowi rozwiązanie postawionego problemu badawczego. Warto zauważyć, że dwa kolejne maszynopisy w momencie składania rozprawy były po pierwszych pozytywnych recenzjach w Journal of Chromatography A. Dotyczą one charakterystyki mechanizmów retencji związków na opracowanych fazach stacjonarnych w układach RP oraz HILIC, co stanowiłoby dopełnienie cyklu.

Przedstawione w cyklu prace są dwu- do cztero-autorskie, w pięciu z nich Doktorant jest pierwszym autorem. Oświadczenia załączone na końcu rozprawy wskazują na znaczący wkład Doktoranta w badania naukowe, będące podstawą powstałych prac. Nieco dziwi dominujący udział publikacji w czasopiśmie jednego domu wydawniczego, jakim jest MDPI. Przewodnik po cyklu publikacji jest bardzo dobrze napisany, zawiera świetnie wprowadzenia do omawianych zagadnień, opisy uzyskanych wyników wraz z ich praktycznym znaczeniem. W bardzo przystępny sposób zostały opisane zjawiska retencji, które są dość złożone, choćby ze względu na fakt, że retencja zachodzi według kilku mechanizmów jednocześnie. Na uznanie zasługuje stanowcza krytyka bałaganu nomenklaturowego, dotyczącego LC z zastosowaniem wody jako fazy ruchomej. Gdyby podobna krytyka została zawarta w którejś z prac przeglądowych, jej odbiór byłby szerszy.

Przewodnik po publikacjach został napisany poprawnym, przystępnym i jednocześnie naukowym językiem. Nasuwają się jednak pewne uwagi językowe, które mogłyby być wzięte pod uwagę przy pisaniu kolejnych prac:

- Czy termin „czysta woda” jest sformułowaniem poprawnym? Rozumiem, iż określenie „czysta” ma na celu podkreślenie, że woda jest jedynym składnikiem ale nie stosuje się określeń takich





## KATEDRA CHEMII ANALITYCZNEJ

jak „czysty eter dietylowy” lub „czysty metanol” gdy określa się np. czynniki ekstrakcyjne i oczywistym jest, że stosuje się czysty rozpuszczalnik. Samo określenie „woda” powinno wskazywać, że jest jedynym składnikiem fazy ruchomej.

- Proszę sprawdzić oryginalne znaczenie słowa „ekologia” i przemyśleć czy można „zwiększać ekologię analiz chromatograficznych”. Jaki zamiennik można zastosować?
- Pozostałe niedociągnięcia językowe to literówki i drobne błędy stylistyczne, których znalazłem zaledwie kilka i nie wymagają komentarza. Praca została napisana bardzo starannie.

Opracowanie i charakterystyka nowych faz stacjonarnych jest znaczącym elementem nowości naukowej. Początkowo postawiony cel badawczy, jakim było opracowanie faz stacjonarnych kompatybilnych z wodą jako fazą ruchomą, wyewoluował gdy stwierdzono, że możliwe jest rozdzielanie według innego mechanizmu retencji przy modyfikacji składu fazy ruchomej. Zauważono, iż jest to bardzo korzystne z punktu widzenia aplikacyjności kolumny, gdyż może być stosowana przy zmianie fazy ruchomej w zupełnie innym układzie chromatograficznym, o różnym mechanizmie retencji. Zmiana mechanizmu rozdzielania z HILIC na RP i odwrotnie bez zmiany kolumny może się przyczynić do ograniczenia zasobu kolumn niezbędnych do przeprowadzania procesów rozdzielania różnych grup chemicznych związków. Przeprowadzone badania nad stosowalnością mają charakter dowodu poprawności (proof of concept) dla mieszanin związków o różnej polarności. Przy rozwiązywaniu bardziej rzeczywistego problemu, jakim było rozdzielanie beta-blokerów, nie udało się (na razie) opracować procedury rozdzielania z zastosowaniem wody jako fazy ruchomej.

Po lekturze rozprawy nasunęły się następujące kwestie do skomentowania:

- W pracy D4, dotyczącej procesu optymalizacji napełniania kolumn ziarnami fazy stacjonarnej, stwierdzono, że wiele czynników wpływa na efektywność napełniania – czas napełniania, ciśnienie, rozpuszczalnik kondycjonujący. Dlaczego optymalizowano jedynie rodzaj rozpuszczalnika stosowanego do napełniania a pozostałe parametry pominięto?
- W pracy D5 wykazano możliwość rozdzielania grup związków o różnej polarności z wykorzystaniem wody jako rozpuszczalnika i w tym kontekście wybór grup rozdzielanych związków jest zrozumiały. W kontekście eliminacji stosowania rozpuszczalników organicznych z procedur analitycznych już nie. Związki z grupy WWA dość łatwo jest rozdzielać z wykorzystaniem GC. Czy LC z wykorzystaniem wody może mieć potencjalnie jakieś zalety w stosunku do GC?





## KATEDRA CHEMII ANALITYCZNEJ

- Czy kolumny z opracowanymi fazami stacjonarnymi będą komercjalizowane? Czy zostały podjęte już ku temu jakieś kroki?
- Czy możliwym byłoby w perspektywie dekady zrezygnowanie ze stosowania rozpuszczalników organicznych w analitycznej chromatografii cieczowej? Co byłoby największym wyzwaniem? Przy rozważaniach proszę wziąć pod uwagę fakt, że w praktyce analitycznej wiele z grup związków można rozdzielać przy pomocy innych technik, w których nie stosuje się rozpuszczalników organicznych.

Powyższe komentarze i zapytania, jak i uwagi językowe mają charakter stymulujący dyskusję podczas publicznej obrony i nie wpływają na moją bardzo wysoką ocenę pracy. Praca doktorska Pana mgr. inż. Mikołaja Dembka wykazuje istotne elementy nowości i oryginalności naukowej. Rozprawa spełnia wymogi stawiane tego typu pracom, określone w art. 183 Ustawy Prawo o Szkolnictwie Wyższym i Nauce z 2018 roku. Dlatego też z pełnym przekonaniem wnoszę od Rady Dyscypliny Nauki Chemicznej Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu o dopuszczenie mgr. inż. Mikołaja Dembka do publicznej obrony niniejszej rozprawy doktorskiej.

Biorąc pod uwagę wysoki poziom naukowy i zaproponowanie rozwiązania ważnego problemu naukowego wnioskuję do wysokiej Rady Dyscypliny Nauki Chemicznej o wyróżnienie rozprawy doktorskiej. Wniosek dodatkowo argumentuję potencjalnie wysoką aplikacyjnością uzyskanych wyników badań, mogących przyczynić się do ograniczenia istotnego problemu środowiskowego.

*Marek Tobiszewski*