

Gdańsk, 10 września 2023 r.

*prof. hab. dr inż. Agata Kot-Wasik
Katedra Chemii Analitycznej
Wydział Chemiczny
Politechnika Gdańska*

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Damiana Dąbrowskiego

pt.: „Zastosowanie nowoczesnych metod rozdzielania sprzężonych ze spektrometrią mas do identyfikacji barwników organicznych”

wykonanej w Katedrze Chemii Analitycznej Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej pod kierunkiem promotora pani dr hab. inż. Katarzyny Lech, prof. PW

Niniejsza recenzja wykonana została na podstawie pisma RPW/27705/2023.

Przedłożona mi do oceny rozprawa doktorska autorstwa pana mgr inż. Damiana Dąbrowskiego obejmuje wszechstronnie przeprowadzone badania dotyczące postępowań analitycznych służących identyfikacji barwników organicznych wykorzystywanych do barwienia obiektów historycznych.

Uzasadnienie podjętej tematyki.

Chemia analityczna jest tą gałęzią nauki, która ma wiele twarzy: z jednej strony ma charakter badawczo-naukowy, z drugiej zaś może mieć praktyczny charakter. Nic dziwnego, że chemia analityczna znalazła swoje miejsce w sferze świata sztuki. Zastosowanie nowoczesnych technik analitycznych do identyfikacji związków na przykład barwników w obiektach zabytkowych, a następnie integracja wyników z wiedzą historyków sztuki pozwalają z jednej strony na poznanie charakteru obiektu czy technologii jego produkcji, a z drugiej strony ułatwiają czy nawet umożliwiają ustalenie zakresu prac konserwatorskich, określenie wieku obiektów, jego pochodzenia czy po prostu autentyczności. Określenie barwy jako jednego z najistotniejszych elementów naszych zmysłów staje się istotnym i ważnym wyzwaniem. Stosowanie barwników sięga początków historii ludzkości. A analityk, wybierając odpowiednią technikę analityczną do identyfikacji barwników organicznych musi uwzględnić specyfikę i formę badanego obiektu, jego kompozycję chemiczną i naturę komponentów.

Techniki chromatograficzne połączone z czułymi i selektywnymi technikami detekcji mogą dostarczać informacji na temat kompozycji związków w materiale, w tym związków barwiących przy niewielkiej ilości materiału. Tematyka ta jest elitarna: prace badawcze w zakresie badania barwników organicznych w obiektach dziedzictwa kulturowego prowadzone są w kilku ośrodkach naukowych na świecie. Trudności powoduje mnogość preparatów stosowanych na przestrzeni wieków w różnych ośrodkach artystycznych, złożoności ich składu chemicznego przy jednoczesnym braku handlowo dostępnych dzisiaj wzorców analitycznych i materiałów referencyjnych. Dodatkowe wyzwanie stanowi nieznana tożsamość wielu barwników, postępująca w czasie degradacja substancji pod wpływem działania różnorodnych czynników środowiskowych wywołująca zmianę składu jakościowego próbek i pojawienie się produktów degradacji.

Podjęta przez pana Damiana Dąbrowskiego tematyka badawcza - według mojej opinii – jest w pełni aktualna, a zaprezentowane obszernie badania nie są wcześniej opisywane w literaturze. Niewątpliwie wybór tematyki jest ważny z naukowego punktu widzenia, dlatego uważam go za w pełni uzasadniony. Przyznam, że wzbudził moje duże zainteresowanie.

Pod względem analitycznym cel postawiony został wysoko, doceniam zaplanowane logicznie eksperymenty, kolejność podejmowanych zadań świadcząca o metodycznym podejściu. Zastosowany warsztat aparaturowy także wzbudził moje uznanie. Wykorzystana aparatura badawcza jest nowoczesna, należy do topowych narzędzi analitycznych

Autor badań postawiła sobie bardzo ambitny cel, zrealizował go i przedstawił w postaci rozprawy doktorskiej.

Ocena formalnej strony pracy doktorskiej.

Z formalnego punktu widzenia oceniana rozprawa doktorska zaprezentowana jest w postaci klasycznego manuskryptu i obejmuje łącznie z załącznikami 122 strony maszynopisu, który podzielony został na szereg rozdziałów, wśród których można wymienić części typowe dla tego typu dzieł:

- spis treści,
- wykaz skrótów,
- wstęp (krótki i zwięzły),
- cel pracy (jasno i syntetycznie sformułowany),
- część literaturową (obejmującą tematykę barwników i technik analitycznych stosowanych dotychczas do ich identyfikacji) zawartą na 28 stronach
- część doświadczalną (obszerną, wyczerpująco opisującą prace eksperymentalne) zawartą na 57 stronach
- wnioski (zwięzłe, treściwe zamieszczone na 2 stronach)
- bibliografia (starannie dobrane pozycje literaturowe w liczbie 115)

Tekst rozprawy został napisany poprawnym językiem. Autor rozprawy doktorskiej znacząco utrudnił recenzentowi zadanie doszukania się niejasności i uchybień dbając o poprawność pod kątem merytorycznym i językowym. Doszukałam się tylko kilku potknięć językowych (przykład: str.11 ostatni akapit: ... z zastosowaniem kapilarną wysokosprawną chromatografię cieczową ... (powinno być: ... z zastosowaniem kapilarnej wysokosprawnej chromatografii cieczowej ...), nie mniej jednak zważywszy że nie wpływają negatywnie na obiór całkowity i jest ich niewiele uważam, że są nieistotne.

Forma graficzna jest estetyczna, zaprezentowane rysunki i tabele są czytelne, opatrzone poprawnymi podpisami, całość została przemyślana i przygotowana starannie.

Pytania i uwagi.

Po lekturze nasunęły się mi następujące uwagi i pytania:

- Str.48 sączki – wymienione zostały jako aparatura – potraktowałabym jednak sączki jako materiał zużywalny, nie aparaturę
- Str. 55 ÷ 59 kwestia objętości nastrzyku – czy stosowana objętość wprowadzanej próbki była optymalizowana? objętości wprowadzane do układu chromatograficznego z pewnością mają duży wpływ także na sprawność kolumny chromatograficznej, a tym samym rozdzielenie. Chętnie poznam opinię pana Dąbrowskiego w tym zakresie.
- Str. 75 chromatogramy przedstawione na rysunku III.11 – piki z początkowej części chromatogramu ($t_r \sim 7 \div 15$ min) frontują, podczas gdy te w drugiej części chromatogramu ($t_r \sim 16 \div 25$ min) wydają się być symetrycznymi. Co powoduje frontowanie pików?
- Str.104 wpływ zmiany napięcia jonizacji przedstawiony na rysunku III.21 a) jest nietypowy; czy próbowano sprawdzić ten wpływ w zawężonym zakresie np. co 10 czy 20V? Nie podano także na wykresach słupków błędów.
- Czy obserwowano niestabilność w odpowiedziach detektora MS w dłuższym przedziale czasowym i – jeśli tak – jak je eliminowano? – niestabilność w intensywności sygnału MS to znany problem podczas stosowania techniki LC-MS.
- Czy dokonano analizy ekonomicznej stosowania kapilarnych kolumn chromatograficznych do analizy barwników zwłaszcza w porównaniu do stosowania tradycyjnych kolumn chromatograficznych?

Podsumowanie.

Opisy problemu badawczego, jak i sposobu jego realizacji oraz uzyskane wyniki są zaprezentowane poprawnie i poruszają najistotniejsze aspekty, co świadczy o wiedzy Doktoranta i dobrej znajomości tematu. Opracowane metody analityczne oparte na zastosowaniu nowoczesnych kapilarnych i nanoprzepływowych systemów HPLC w

połączeniu z detekcją MS/MS charakteryzują się wysokimi czułościami . Zminimalizowanie objętości ekstraktu wprowadzanego do układu chromatograficznego jest wyjątkowo przydatne w aspekcie badań próbek o ograniczonej dostępności. Rezultaty przedstawione w rozprawie doktorskiej pana mgr inż. Damiana Dąbrowskiego są dowodem dojrzałości naukowej pana Dąbrowskiego oraz potwierdzeniem słuszności podjętych badań.

Podkreślić chciałabym także wysoce aplikacyjny charakter uzyskanych wyników.

Z pełnym przekonaniem stwierdzam, iż **rozprawa doktorska autorstwa mgr inż. Damiana Dąbrowskiego zatytułowana „Zastosowanie nowoczesnych metod rozdzielania sprzężonych ze spektrometrią mas do identyfikacji barwników organicznych”** wykonana w **Katedrze Chemii Analitycznej Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej pod kierunkiem promotora pani dr hab. inż. Katarzyny Lech, prof. PW spełnia ustawowe wymagania** stawiane kandydatom do stopnia doktora, określone ustawą o stopniach i tytułach naukowych – uwzględnione w art. 13 ust. 1 Ustawy z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki w związku z art. 179 Ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. Przepisy wprowadzające ustawę - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2018 r., poz. 1669 z późniejszymi zmianami). Na tej podstawie **wniosuję do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej o dopuszczenie mgr inż. Damiana Dąbrowskiego do kolejnych etapów przewodu doktorskiego.**



Prof. dr hab. inż. Agata Kot-Wasik