



Prof. dr hab. inż. Piotr P. Wieczorek

Opole, 2026-08-07

e-mail: Piotr.Wieczorek@uni.opole.pl

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Pani mgr Dominiki Rapacz-Kinas

zatytułowanej

„Molekularnie wdrukowane polimery jako sensory selektywne wobec

S-metolachloru”

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska mgr Dominiki Rapacz-Kinas została wykonana w Katedrze Inżynierii Procesowej i Technologii Materiałów Polimerowych i Węglowych Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej pod kierunkiem dr hab. inż. Joanny Wolskiej, prof. uczelni jako promotora i dr hab. inż. Katarzyny Smolińskiej-Kempisty, prof. uczelni jako promotora pomocniczego. Przedmiotem ocenianej rozprawy doktorskiej są zagadnienia związane z opracowaniem nowych polimerów z odciskiem molekularnym użytecznych w oznaczaniu popularnego herbicydu, S-metolachloru w próbkach rzeczywistych.

Nieustanny postęp gospodarczy oraz rozwój przemysłu i rolnictwa wymaga stosowania coraz to większej ilości różnych substancji chemicznych, takich jak leki czy pestycydy. Co istotne tylko w niedużym stopniu związki te są metabolizowane, w związku z czym pozostałość, a także ich metabolity dostają się do środowiska, szczególnie wodnego, powodując zwiększanie jego zanieczyszczenia. Ponieważ obecność tych substancji może negatywnie wpływać na rozwój i funkcjonowanie wielu organizmów niezbędny jest stały monitoring stanu środowiska i oznaczanie różnorodnych analitów występujących w nich na poziomie śladów. Ze względu na niewielkie stężenie badanych analitów w próbkach środowiskowych i złożoność matrycy często niemożliwe jest bezpośrednie oznaczanie tych związków. Dlatego też wymagane jest wprowadzenie do procedury analitycznej dodatkowego etapu



przygotowania próbki często czasochłonnego i decydującego o wiarygodności otrzymanych wyników. Pomimo wielu dostępnych metod izolacji i wzbogacania śladowych ilości związków, wciąż poszukuje się nowych, efektywniejszych technik umożliwiających wydzielenie śladowych ilości związków z próbek o skomplikowanym składzie matrycy, jakimi są próbki ciekłe. Spośród wielu technik stosowanych na etapie przygotowania próbki najliczniejszą grupę stanowią techniki ekstrakcyjne, a szczególnym zainteresowaniem cieszą się bezrozpuszczalnikowe techniki przygotowania próbki do analizy, do których zliczane są ekstrakcja i mikroekstrakcja do fazy stacjonarnej (SPE, SPME) z wykorzystaniem różnych materiałów sorpcyjnych. Standardowo w technikach ekstrakcji do fazy stałej stosuje się różnego typu komercyjnie dostępne materiały sorpcyjne, takie jak żywice jonowymienne, węgiel aktywny, żel krzemionkowy, tlenek glinu czy sorbenty polimerowe. Pomimo wielu dostępnych komercyjnie sorbentów nie zawsze możliwe jest selektywne wydzielanie i wzbogacanie określonych związków. Dlatego też ciągle poszukuje się nowych, otrzymywanych z zachowaniem zasad zielonej chemii analitycznej, efektywnych a przede wszystkim selektywnych materiałów sorpcyjnych przydatnych do wydzielania i wzbogacania analizowanych związków. Taką alternatywę mogą stanowić polimery z odciskiem molekularnym charakteryzujące się wysoką selektywnością.

Dlatego też zrozumiałym jest fakt, że celem rozprawy doktorskiej mgr Dominiki Rapacz-Kinas było otrzymanie nowych sorbentów na bazie polimerów z odciskiem molekularnym S-metolachloru, syntezowanych zgodnie z zaleceniami „zielonej chemii”, użytecznych w selektywnej ekstrakcji tego związku oraz sprawdzenie możliwości ich wykorzystania w analizie próbek ciekłych.

Oceniana rozprawa nie została napisana w klasycznym układzie pracy doktorskiej i zgodnie z przepisami zawartymi w Dz. U. z 2011 r. Nr 84, poz. 455, art. 13, ust. 2 stanowi spójny tematycznie zbiór 7 prac opublikowanych w prestiżowych międzynarodowych czasopismach o wysokim współczynniku oddziaływania (IF) poprzedzony krótki siedemnastostronicowym Autoreferatem. Wszystkie prace, stanowiące podstawę przewodu doktorskiego, to prace wieloautorskie. Z tego opracowania wynika, że w pracach tych udział Doktorantki był znaczący, zarówno w realizacji, jak i w opracowaniu manuskryptów publikacji. Świadczą o tym oświadczenia autorów zawarte w poszczególnych publikacjach oraz fakt, iż we wszystkich tych pracach mgr Dominika Rapacz-Kinas jest zarówno pierwszym autorem, jak i autorem korespondencyjnym.

Dostarczone dokumenty, zawierają również streszczenia w języku polskim i angielskim, listę skrótów i akronimów oraz życiorys naukowy Doktorantki, w którym wymienione są publikacje,



zgłoszenia patentowe i komunikaty konferencyjne, których jest współautorem, odbyte staże naukowe i szkolenia, udział w realizacji projektów badawczych, zagraniczna i krajowa współpraca naukowa, stypendia i nagrody, a także prowadzone zajęcia dydaktyczne i działalność organizacyjna. Na uwagę zasługuje fakt, iż przedstawiona w dokumentacji lista prac naukowych zawiera również 6 publikacji z listy filadelfijskiej, w tym 3 w trakcie procesu wydawniczego, które nie wchodzą w skład rozprawy doktorskiej oraz współautorstwo 4 zgłoszeń patentowych i piętnastu prezentacji konferencyjnych. W spisie publikacji podane są również współczynniki oddziaływania publikacji Autorki. Natomiast według danych z bazy *Scopus* z dnia 25.07.2026, mgr Dominika Rapacz-Kinas jest współautorką aż 10 publikacji z tej listy, które były cytowane 43 razy, a indeks $h=3$. Zdaniem recenzenta dorobek Doktorantki osiągnięty w krótkim przecieży czasie czterech lat studiów doktoranckich jest więcej niż znaczący.

Zasadniczym celem badań podjętych w ramach pracy doktorskiej było opracowanie metod syntezy nowych materiałów sorpcyjnych na bazie polimerów wdrukowanych molekularnie z powinowactwem do S-metolachloru zgodnie z koncepcją „zielonej chemii”, określenie ich właściwości fizykochemicznych i sorpcyjnych oraz wykazanie użyteczności do selektywnej ekstrakcji tego związku z próbek ciekłych z zastosowaniem techniki mikroekstrakcji.

Pierwsza publikacja wchodząca w zakres rozprawy doktorskiej mgr Dominiki Rapacz-Kinas to interesująca praca przeglądowa opublikowana w dobrym czasopiśmie z zakresu chemii i inżynierii środowiska (praca 7.1, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024), w której omawia problem zanieczyszczeń wód i problemów z oznaczaniem śladowych ilości analitów w skomplikowanych próbkach środowiskowych. Stanowi to dobre uzasadnienie podjętych przez Doktorantkę badań. Kolejnych sześć prac wchodzących w skład ocenianej rozprawy dotyczy omówienia wyników badań Doktorantki związanych z realizacją założonego celu pracy doktorskiej.

W pierwszym etapie badań (praca 7.2, *Talanta*, 2024) Pani mgr Dominika Rapacz-Kinas opracowała procedurę syntezy polimerów z nadrukiem molekularnym reagujących na zmiany temperatury. Reakcje polimeryzacji prowadziła w bloku, co jest standardową procedurą doboru warunków reakcji polimerów z nadrukiem molekularnym (MIP). Zoptymalizowała rodzaj i skład molowy monomerów funkcyjnych (N-izopropylotakrylamid, kwas akrylowy i akrylamid), porofor (woda), inicjator oraz warunki przeprowadzenia reakcji w obecności S-metolachloru jako szablonu do



odwzorowania. Wykazała, że możliwe jest prowadzenie reakcji w temperaturze otoczenia czyli bez dodatkowego nakładu energii, co spełnia założenia „zielonej chemii”. W warunkach optymalnych zsyntezowała również polimery referencyjne, bez dodatku S-metolachloru (NIP). Otrzymane sorbenty scharakteryzowała wykonując sorpcję statyczną oraz analizę izoterm sorpcji, z których wynika że najlepiej opisuje sorpcję liniowy model Langmuira. Z uzyskanych danych wynika, że sorpcja z wykorzystaniem MIPu, jest pięciokrotnie wyższa, od sorpcji na referencyjnym NIP, co potwierdza istnienie swoistych wnęk sorpcyjnych na tym pierwszym. Wykorzystując widma IR, zdjęcia SEM oraz chłonność wody wykazała, że MIP i NIP posiadają taką samą budowę chemiczną i podobny stopień pęcznienia, lecz różnią się morfologią i MIP jest bardziej porowaty od NIP. Natomiast selektywność otrzymanego MIPu sprawdziła badając sorpcję S-metolachloru w obecności kilku innych herbicydów (atrazyna, glifosat i fenoksypop-P-etylu), którego sorpcja była kilkukrotnie większa od pozostałych. Użyteczność uzyskanych sorbentów potwierdziła wykonując sorpcję tych mieszanin z próbek rzeczywistych. Następnie zsyntezowane wrażliwe na temperaturę polimery blokowe zastosowała jako efektywne złoża w kolumnach SPE (praca 7.3, *Scientific Reports*, 2025). Kolejna praca (praca 7.4, *Journal of Water Process Engineering*, 2025) dotyczy doboru warunków syntezy molekularnie wdrukowanych polimerów blokowych czułych na zmiany pH. Z uzyskanych danych wynika, że najkorzystniejsze wyniki sorpcji uzyskano dla kopolimeru zawierającego w odpowiednich proporcjach kwas akrylowy i akryloamid jako monomery funkcyjne oraz N,N'-metylenobis(akrylamid) jako środek sieciujący. Natomiast jako inicjatory reakcji polimeryzacji zastosowała nadsiarazan amonu i N,N,N',N'-tetrametyloaminę. Co ważne reakcję prowadzi się w temperaturze otoczenia. Charakterystykę właściwości fizykochemicznych zsyntezowanych kopolimerów określono wykorzystując spektrometrię IR, SEM oraz pęcznienie. Wykonano również badania kinetyki sorpcji, z których wynika, że najlepsze dopasowanie stanowi model Scatcharda. Uzyskane polimery wykorzystano jako sorbenty w kolumnach typu SPE do sorpcji S-metolachloru z roztworów wzorcowych i roztworów symulujących próbki rzeczywiste uzyskując podobne wartości sorpcji, przy czym wartość sorpcji dla MIPu była dwukrotnie wyższa od tej wartości dla NIPu. Zoptymalizowano również proces desorpcji i wykazano, że najlepsze wymywanie uzyskuje się stosując wodę o pH około 9,2 w temperaturze pokojowej oraz że właściwości sorbentów są stabilne i utrzymują się w dwóch cyklach sorpcji-desorpcji. Następnie, wykorzystując dane z procesu polimeryzacji w bloku dotyczące optymalnych warunków uzyskania efektywnych sorbentów S-metolachloru, Doktorantka podjęła się zadania syntezy cząstek typu rdzeń-otoczka (core-shell), które stanowiły ziarna poli(chlorku winylu) modyfikowane powierzchniowo warstwą polimeru z



odciskiem molekularnym selektywnych wobec S-metolachloru i wrażliwych na zmiany temperatury (praca 7.5, *Analytica Chimica Acta*, 2025). Dobrano warunki syntezy tych warstw, określono ich właściwości sorpcyjne, scharakteryzowano proces sorpcji poprzez badania kinetyki i izoterm sorpcji. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że model izoterm Freundlicha najlepiej opisuje proces sorpcji. Dobrano również warunki desorpcji i wykazano, że najlepsze wyniki desorpcji uzyskuje się stosując 30% roztwór etanolu, lecz równie dobre wyniki desorpcji uzyskano dla wody o temperaturze 4°C. Na podstawie wyników badań stwierdzono dobrą selektywność otrzymanych sorbentów. Materiały te wykazały się mniejszą różnicą sorpcji MIPów i NIPów, w porównaniu z polimerami blokowymi, lecz ich zaletą jest mniejsze zużycie reagentów oraz krótszy czas sorpcji. Również dla polimerów z odciskiem molekularnym selektywnych dla S-metolachloru, wrażliwych na zmianę pH dobrano warunki do syntezy cząstek typu rdzeń-otoczka (praca 7.6, *Scientific reports*, 2026). Zbadano ich właściwości fizyko-chemiczne wykorzystując do tego celu widma IR, zdjęcia SEM, analizę TGA i DLS oraz porowatość. Wartości sorpcji S-metolachloru dla tych polimerów są wprawdzie mniejsze od tych wartości dla polimerów blokowych, jednak ich pojemność sorpcyjna jest wystarczająca do efektywnego oznaczania tego herbicydu w roztworach wodnych. Niewątpliwą zaletą jest zaś fakt, iż proces syntezy jest zdecydowanie bardziej przyjazny środowisku. Ostatnia praca cyklu dotyczy badań zastosowania sorbentów typu rdzeń-otoczka wrażliwych na zmiany pH jako złoża w kolumnach SPE, do oznaczania S-metolachloru w próbkach rzeczywistych, które stanowiły próbki wody z rzeki oraz stawu znajdujących się w pobliżu upraw kukurydzy (praca 7.7, *Molecules*, 2026). Opracowała procedury sorpcji i desorpcji tego związku i wykazała, że materiały te selektywnie absorbują tę substancję z roztworów wieloskładnikowych.

W konkluzjach stwierdza, że uzyskane sorbenty na bazie polimerów z odciskiem molekularnym mogą z powodzeniem być stosowane do sorpcji S-metolachloru w laboratoriach analiz środowiskowych oraz w badaniach wody i ścieków.

Nie mam większych zastrzeżeń dotyczących merytorycznej strony publikacji przedstawionych do oceny jako rozprawa doktorska. Prace te zostały bowiem gruntownie ocenione przed opublikowaniem przez odpowiednich recenzentów, tym bardziej że zostały opublikowane w czasopiśmie o wysokiej renomie. Niemniej jednak ma dwie uwagi/pytania do dyskusji:



- Dlaczego w badaniach struktury otrzymanych sorbentów polimerowych nie wykorzystano metod BET i BJH do oznaczania porowatości, rozkładu wielkości porów i powierzchni właściwej.

- Moim zdaniem tytuł nie odpowiada treści rozprawy. W pracy nie ma bowiem badań dotyczących zastosowania zsyntezowanych sorbentów jako sensorów S-metolachloru. Polimery te są wprawdzie selektywne wobec tego związku, lecz nie wykazano ich zastosowania jako sensorów. Nie są tym bowiem badania sorpcji.

Na podstawie lektury publikacji wchodzących w skład rozprawy przypuszczam, że Doktorantka sprawnie posługuje się językiem angielskim. Na uwagę zasługuje fakt, iż Autoreferat jest dobrze napisany i zawiera tylko nieliczne drobne błędy literowe, których nie warto nawet wymieniać.

Podsumowując chciałbym stwierdzić, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska reprezentuje wysoki poziom badań i zawiera wiele elementów nowości naukowej. Zakres badań, zawarte w niej wyniki doświadczalne, sposób interpretacji oraz wnioskowania wskazują, że mgr Dominika Rapacz-Kinas wykazała umiejętność samodzielnego prowadzenia badań naukowych i wniosła istotny wkład w rozwój badań z zakresu opracowania metod syntezy nowych polimerów z odciskiem molekularnym użytecznych w kontroli wód środowiskowych, a szczególnie procedur zgodnych z zaleceniami tak zwanej „zielonej chemii”. Po zapoznaniu się z rozprawą mgr Dominiki Rapacz-Kinas **stwierdzam, że przedstawiona rozprawa spełnia wszelkie wymagania stawiane w Ustawie o tytule naukowym i stopniach naukowych rozprawom doktorskim i wnoszę o jej dopuszczenie do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**



Wniosek o wyróżnienie rozprawy

Biorąc pod uwagę znaczące osiągnięcia naukowe, które zostały szczegółowo omówione w przedstawionej recenzji oraz fakt, że jest to praca nowatorska, dojrzała, będąca dorobkiem przemysłu i systematycznych badań wnioskuję o wyróżnienie pracy doktorskiej mgr Dominiki Rapacz-Kinas. W przedstawionej do recenzji pracy chciałbym zwrócić uwagę przede wszystkim na fakt, iż Doktorantka opracowała procedurę syntezy nowych sorbentów na bazie polimerów z odciskiem molekularnym, do ekstrakcji powszechnie stosowanego herbicydu S-metolachloru, oraz wykazała ich zdolność do wydzielania tych substancji z próbek rzeczywistych o skomplikowanym składzie, takich jak próbki wody środowiskowej. Dotyczy to popularnego herbicydu, od lat powszechnie stosowanego i z tego powodu wszechobecnego w środowisku w obecności innych tego typu substancji. Dlatego też niezbędne jest opracowywanie efektywnych procedur oznaczania tego typu związków zarówno w próbkach wody, jak i ścieków. Przedstawiana praca mieści się w tym zakresie i z tego powodu jest ważna zarówno z naukowego, jak i praktycznego punktu widzenia.

Pomimo tego, że prace wchodzące w skład rozprawy doktorskiej mgr Dominiki Rapacz-Kinas są wieloautorskie to chciałbym również zwrócić uwagę na fakt, iż we wszystkich tych pracach jest zarówno Ona pierwszym autorem, jak i autorem korespondencyjnym, co świadczy o tym, że udział Doktorantki zarówno w realizacji, jak i w opracowaniu manuskryptów publikacji był znaczący.

Jestem również pod wrażeniem imponującego dorobku naukowego osiągniętego w krótkim czasie studiów doktoranckich. Mgr Dominika Rapacz-Kinas jest bowiem współautorką 10 prac opublikowanych i 3 w recenzji z listy filadelfijskiej, w tym 7 wchodzących w skład rozprawy doktorskiej, które były cytowane 43 razy, a indeks $h=3$. Ponadto jest współautorką 4 zgłoszeń patentowych oraz piętnastu komunikatów konferencyjnych. Na podkreślenie zasługuje również fakt umiejętności współpracy z innymi ośrodkami naukowymi, o czym świadczą odbyte staże, oraz współpraca naukowa z ośrodkami w kraju i za granicą.

Biorąc powyższe pod uwagę z pełnym przekonaniem składam wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr Dominiki Rapacz-Kinas.

Prof. dr hab. inż. Piotr P. Wieczorek