



Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Piotra Ziobrowskiego

Badanie mechanizmu retencji w wybranych rodzajach chromatografii cieczowej

Recenzowana rozprawa napisana zastała pod kierunkiem panów dr hab. inż. Wojciecha Zapały oraz dr inż. Marcina Chutkowskiego (promotora pomocniczego) w Katedrze Inżynierii Chemicznej i Procesowej na Wydziale Chemicznym Politechniki Rzeszowskiej. Poświęcona jest badaniom mechanizmów retencji chromatografii cieczowej, w zasadzie technice HILIC – oddziaływań hydrofilowych. Technika ta jest obecnie intensywnie badana dlatego warto podkreślić aktualność tematyki rozprawy oraz fakt jej wykonania w znanym ośrodku zajmującym się badaniami nad mechanizmami retencji w chromatografii.

Pod względem formalnym recenzowana praca liczy 141 stron tekstu, włączając w to tabele, rysunki, struktury, wykresy oraz bibliografię (136 pozycji). Układ pracy jest dosyć nietypowy. Nie ma w niej wydzielonej *Części literaturowej*. Pojawia się ona kilkakrotnie przed rozdziałami opisującymi różne tematy którymi zajmuje się autor w swojej pracy. Mnie osobiście to nie przeszkadza. Jednak część podawanych tam informacji jest tak podstawowa, że trudno jest podjąć jakąkolwiek dyskusję. Np. informacje o witaminach.

W części poświęconej chromatografii (str 8) autor pisze o innowacyjnych *technologiach*. Zalicza do nich np. techniki gradientowe. Wydaje mi się, że pojawiły się one na kilka lat przed urodzeniem doktoranta. Nie są więc one tak bardzo innowacyjne. Podział technik chromatograficznych ze strony 9 jest bardzo uproszczony i nieprecyzyjny. Przykładowo, na polarnym złożu nie zawsze zachodzi adsorpcja ze względu na silną

adsorpcję polarnych składników fazy ruchomej. Następnie autor pisze, że za oddziaływania hydrofobowe w układzie faz odwróconych odpowiedzialne są siły van der Waalsa. Ich energia to ok. 2 kJ/mol (dla porównania energia oddziaływań dwóch jonów wynosi ok. 250 kJ/mol). Retencja kwasów tłuszczowych w układzie faz odwróconych przekracza godzinę. Niektóre z nich w ogóle nie opuszczają kolumny. Czy za to mogą odpowiadać te 2 kJ/mol?

Współczynnik retencji nie jest zdefiniowany przez równanie 4. Równanie to można wprowadzić z definicji współczynnika retencji i zastosować go do wyznaczenia współczynnika retencji z danych chromatograficznych.

Na następnej (trzynastej) stronie autor dyskutuje przy jakiej wartości współczynnika R_S „rozdzielane substancje mogą ... zostać zidentyfikowane”. Słusznie zauważa, że zależy to od asymetrii pików. Warto też dodać, że zależy to również od stosunku wysokości pików.

Równanie 7 nie jest równaniem van't Hoffa. Równanie van't Hoffa dotyczy stałych termodynamicznych, (oznaczanych dużymi literami K), a nie współczynników. Autor słusznie chce się pozbyć ilości związku wprowadzając współczynnik F. Faktycznie, w przypadku badanych związków, występujących w jednej postaci, współczynnik podziału będzie równy stałej podziału. Nie sprawdzi się to np. w przypadku kwasu octowego. We współczynniku podziału należy uwzględnić sumę ze stężeń różnych postaci badanego związku. Stałą wyprowadzamy z warunku równowagi termodynamicznej i dlatego występuje w niej iloczyn ze stężeń. Wprawdzie występowanie związków w różnych postaciach najprawdopodobniej nie dotyczy to badanych związków i przez to nie umniejsza wartości otrzymanych wyników ale, w moim przekonaniu, dobrze byłoby w pracy to wyjaśnić.

Współczynnik retencji jest zdefiniowany jako stosunek ilości badanego związku w fazie stacjonarnej do jego ilości w fazie ruchomej. Stąd też nie może on nigdy być mniejszy od zera. Zresztą to samo wynika z równania 4. Ujemny współczynnik oznaczałby, że próbka wymywana byłaby przed czasem martwym. Dlatego też dane literaturowe pokazane na Rys. 8 należałoby ponownie przeliczyć.

Stałe termodynamiczne oznaczane są zwykle dużymi literami K. Od wszystkiego są jednak wyjątki. W chromatografii tradycyjnie dużą literą oznaczany jest współczynnik podziału K_d (distribution) rozumiany jako dotyczący całego procesu chromatograficznego. K_p (partition) jest stałą podziału między dwie fazy, np. na półce teoretycznej. W dyskusji na stronie 27 autor użył pojęcia współczynnik podziału K. W moim przekonaniu dobrze byłoby wyjaśnić o którą wielkość autorowi chodzi.

Równanie van Deemtera zostało zaproponowane dla chromatografii gazowej w dużo prostszej postaci niż równanie 12. Zostało ono zobrazowane na Rysunku 10. Równie 12 jest

jedną z form równania van Deemtera zaproponowaną dla kolumnowej chromatografii cieczowej. Zależność $H = f(u)$ przyjmuje w tym przypadku nieco bardziej skomplikowany kształt niż na Rys. 10.

Na str 34 autor napisał: *Sprawność kolumn chromatograficznych określono w oparciu o równanie van Deemtera*. Trochę niejasne jest dla mnie jak to zrobiono, wymaga to dokładniejszego wyjaśnienia.

Dyfuzja molekularna zachodzi w każdym kierunku z jednakową szybkością. Nie zależy ona szybkości poruszania się ośrodka, np. fazy ruchomej. Nie bardzo rozumiem zdanie: *Wartość dyfuzji podłużnej maleje wraz ze wzrostem prędkości przepływu fazy ruchomej*. Dyfuzja nie maleje, maleje jej udział w szybkości poruszania się próbki wzdłuż kolumny. Zresztą, w równaniu 14 nie ma szybkości przepływu.

W termodynamice stosowane są dwa stężenia – stężenie molowe i ułamek molowy. W szczególności pierwsze z nich jest powszechnie stosowane umożliwia łatwe porównanie różnych parametrów poszczególnych związków. Dlatego w pracy powinny być stosowane stężenia molowe. *Stężenia wlotowe analizowanych substancji* (cokolwiek by ten termin nie oznaczał), nie były więc takie same (chodzi mi oczywiście o stężenia molowe), różniły się znacznie.

Autor nie podał skąd pochodzą wartości $\log P$, sam je obliczył lub wyznaczył, czy też są z danych literaturowych, które wówczas należałoby zacytować.

W tabelach 5 i 6 podane są wartości entropii adsorpcji. Doktorat poświęcony jest *badaniom mechanizmu retencji*. Dlatego zupełnie niezrozumiałe jest dlaczego autor nie dyskutuje dodatnich zmian entropii. Albo wyniki nie są statystycznie znamienne i wtedy należałoby to jasno napisać albo porządnie to przedyskutować. W chromatografii obserwowane były (sam takie otrzymywałem) dodatnie zmiany entropii podczas adsorpcji i oddziaływań inkluzyjnych. Okazało się, że w obu przypadkach spowodowane były usuwaniem cząsteczek rozpuszczalnika. Autor powinien również podać wartości potencjałów termodynamicznych (entalpii swobodnych). Mam wrażenie, że w niektórych przypadkach są to wartości dodatnie.

W pracy brak jest rzetelnej analizy niepewności pomiarowej (niepewność rozszerzona). Na wykresach brak jest słupków błędów. Różnice między poszczególnymi wynikami są czasami minimalne. Dlatego wydaje się, że część wyników nie jest statystycznie znamienna. Nie jest to oczywiście błędem ale przy dyskusji wyników można by to omówić. Przykładowo, można by się zastanowić czy dodatnie wartości zmian potencjału termodynamicznego przekraczają niepewności pomiarowe.

Na str 55 i 56 autor omawia tzw. krzywe przebiecia. Warto może dodać, że tą metodą z pojedynczego pomiaru można uzyskać izotermę adsorpcji.

Trochę informacji należałoby podać o programie *Chromatographic Column v.3.03*.

Współczynnik selektywności równy 1 oznacza brak rozdzielania. Co oznacza mniejszy od 1?

Rozprawa napisana jest poprawnym i zrozumiałym językiem, czyta się ją bez wysiłku. Mimo to znalazłem kilka błędów gramatycznych, stylistycznych czy niezgrabności językowych. Przykładowo, w trakcie procesu chromatograficznego dochodzi do *rozdzielenia*, nie *rozdziatu* czy też *separacji* związków. Na str. 59 pomyłono równania 26 i 28. Autor przedstawił naprawdę bardzo dużo wyników i ich staranne opracowanie. Mimo krytycznych uwag, po części dyskusyjnych, pracę oceniam bardzo wysoko.

Recenzowana rozprawa mgr Piotra Ziobrowskiego *Badanie mechanizmu retencji w wybranych rodzajach chromatografii cieczowej* stanowi, w moim przekonaniu, stanowi istotny i oryginalny wkład w rozwój rozdzieleń chromatograficznych w technice HILIC. Doktorant jest współautorem dwóch publikacji z tzw. Listy Filadelfijskiej. Zgodnie z *Ustawą o stopniach naukowych i tytule naukowym* celem recenzji jest stwierdzenie przede wszystkim czy rozprawa doktorska wnosi element nowości naukowej w danej dyscyplinie naukowej, a także czy autor dysponuje odpowiednią wiedzą teoretyczną i umie prowadzić badania naukowe. Stwierdzam, że pomimo wspomnianych drobnych błędów i niedoskonałości (nie znalazłem żadnego poważnego błędu merytorycznego), po części zresztą dyskusyjnych, *rozprawa* stanowi oryginalny wkład w wyjaśnienie mechanizmu retencji techniki HILIC. Autor wykazał się dobrą znajomością tematu i umiejętnością samodzielnego prowadzenia pracy naukowej.

Stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr Piotra Ziobrowskiego *Badanie mechanizmu retencji w wybranych rodzajach chromatografii cieczowej* spełnia wymogi określone w Ustawie o stopniach i tytule naukowym z dnia 14 marca 2003 roku, wg Dz. U. Nr 65, poz. 595, wraz z późniejszymi zmianami, oraz Ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. Wnoszę o przyjęcie rozprawy doktorskiej mgr Piotra Ziobrowskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

