

Dr hab. Mieczysław Sajewicz prof.US  
Instytut Chemii  
Uniwersytet Śląski w Katowicach

Katowice, 2023-03-13

### Recenzja

rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Piotra Ziobrowskiego  
pt. "Badanie mechanizmu retencji w wybranych rodzajach chromatografii  
cieczowej".

Przedstawiona do oceny praca doktorska była wykonana w Katedrze Inżynierii Chemicznej i Procesowej Wydziału Chemicznego i została przedłożona Radzie Dyscypliny inżynierii chemicznej Politechniki Rzeszowskiej..

Promotorem pracy jest Pan dr hab. Wojciech Zapala prof.PRz, a promotorem pomocniczym jest dr inż. Marcin Chutkowski.

Przedstawiona do recenzji praca doktorska mgr inż. Piotra Ziobrowskiego dotyczy badań w zakresie oddziaływań i procesu rozdziału mieszanin w chromatografii cieczowej z oddziaływaniem hydrofilowym. Są to badania, które wpisują się w zakres badań podstawowych. Na dzień dzisiejszy oddziaływania w układach chromatograficznych, a co za tym idzie mechanizm rozdziału chromatograficznego w badanych układach nie jest do końca wyjaśniony.

Recenzowana praca jest napisana w sposób „klasyczny” dla rozpraw doktorskich. Składa się z następujących rozdziałów: cel pracy, część literaturowa, metodyki badań wyników badań i podsumowania. Całość pracy jest przedstawiona na 141 stronach z czego 115 stron to część merytoryczna, a pozostałą część to spis treści, literatura. Na wstępie autor pracy zdefiniował cele pracy w sposób zwięzły i określając zakres badań.

Część literaturowa zatytułowana jako część teoretyczna to zwięzłe wprowadzenie do prowadzonych przez Doktoranta badań. Zostało omówione na podstawie danych literaturowych parametry wpływające na rozdział chromatograficzny takie jak struktura wypełnienia, temperatura czy wpływ składu fazy ruchomej. Następnie autor przedstawia wyniki badań w skali analitycznej jak również przeprowadził badania w warunkach przeładowania kolumny. Wyniki badań przedstawiono w postaci rysunków i tabel, a po każdej z części eksperymentalnej badań umieszczone zostało podsumowanie.

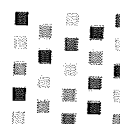
Pracę kończą konkluzje dotyczące całości przeprowadzonych badań.

Na zakończenie pracy podana jest literatura – 136 pozycji z czego większość to najnowsze doniesienia odnoszące się do prowadzonych badań.

Badania Pana mgr inż. Piotra Ziobrowskiego będące podstawą niniejszej recenzowanej pracy doktorskiej były przeprowadzone techniką wysokosprawnej chromatografii cieczowej stosując dwie kolumny o handlowych nazwach: LiChroCART Purospher STAR NH<sub>2</sub> oraz TSKGel Amide-80. Pomimo, że przypisuje im się mechanizm HILIC to zdecydowanie różnią się strukturą, modyfikacją powierzchni adsorbentu, a co za tym idzie mają różne zastosowania analityczne. Autor pracy jako związki testowe w tej części badań zastosował kwercetynę, fenol i kofeinę. Przeprowadzone zostały badania wpływu składu i szybkości przepływu fazy ruchomej na rozdział chromatograficzny. Kolejne badania, które przeprowadzono w ramach recenzowanej pracy dotyczyły badania wpływu temperatury kolumny na rozdział chromatograficzny. Na podstawie otrzymanych danych retencyjnych wyznaczono wartości entalpii i entropii.

W tej części pracy zostały wyznaczone parametry stosowanych w badaniach kolumn chromatograficznych takich jak sprawność kolumny czy WRPT. Dodatkowo wyznaczono rozkład wielkości cząstek adsorbentu znajdującego się w kolumnie, a wyniki porównano z obrazem z SEM.

W dalszych badaniach zostały przeprowadzone analizy wytypowanych mieszanin w warunkach przeładowania kolumny chromatograficznej. Pozwala to na głębsze badanie procesów adsorpcji, a co za tym idzie określenie jej wpływu na wartość retencji.



Na podstawie przeprowadzonych eksperymentów stosując różne fazy ruchome zostały wyznaczone izoterm adsorpcji i określono stan energetyczny powierzchni wypełnienia kolumn.

Kolejną częścią pracy były badania wpływu składu fazy ruchomej na rozdział chromatograficzny. W tych badaniach autor stosował kolumnę Intersil diol, a testowanymi związkami były witaminy. Badania były prowadzone zarówno w układzie izokratycznym jak również stosowano gradient rozpuszczalnikowy. W badaniach tych stosowano fazy ruchome modyfikowane rozpuszczalnikiem organicznym.

Dalsze badania dotyczyły wpływu rozpuszczalnika organicznego na retencję wybranych witamin. Badania te przeprowadzono na wcześniej stosowanych kolumnach LiChroCART Purospher STAR NH<sub>2</sub> oraz TSKGel Amide-80. Na wymienionych kolumnach zostały przeprowadzone badania dotyczące wpływu temperatury, pH na retencję badanych witamin. Autor przeprowadził wstępne symulacje rozdziału w oparciu o model RD z uwzględnieniem wybranych izoterm adsorpcji. Wyniki wstępne uważam za zadowalające na tym etapie pracy jednak wymagają głębszych badań uwzględniających wpływ dodatkowych czynników wpływających na rozdział w chromatografii cieczowej.

Po każdej części eksperymentalnej autor umieścił podsumowanie, a na końcu pracy sformułował wnioski. Sformułowane wnioski wynikają bezpośrednio z przeprowadzonych badań i są jednoznaczne.

Bardzo ciekawy jest rozdział 6.5 dotyczący składu pierwiastkowego adsorbenta. Badania takie są rzadko prowadzone. Wyniki otrzymane metodą SEM-EDS wykazują obecność metali: żelaza, chromu i niklu na wysokim poziomie 5,4% Fe, Cr – 1,3 %, czy niklu 0,7%. Jaka była precyzja metody i czy nie oznaczono innych metali? Obecność metali jak autor stwierdza ma wpływ na retencję. Niestety dystrybucja tych metali jest losowa i nie jest możliwe matematyczne ujęcie wpływu tych metali na retencję w układzie chromatograficznym. Występowanie metali w wypełnieniu kolumny prawdopodobnie ma dość istotne znaczenie zwłaszcza w przypadku analizy związków mogących tworzyć związki kompleksowe.



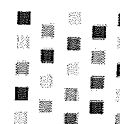
Z obowiązku recenzenta mam następujące uwagi:

1. Jakie kryteria zastosowano stosując jako substancje wzorcowe kofeinę, fenol i kwercetynę? Wyjaśnienia na str.31 moim zdaniem nie są wystarczające.
2. Również dlaczego w dalszej części pracy wprowadzono mieszaninę witamin.
3. Jakie znaczenie miało zastosowanie kolumny Intersil diol?
4. Czy badania były przeprowadzone na jednej kolumnie, czy może porównano wyniki na tych samych kolumnach. Jak można odnosić wyniki badań do tego samego typu kolumn chromatograficznych o tych samych parametrach od innych producentów.

Również niektóre określenia są moim zdaniem nie w pełni precyzyjne. Podaję tylko niektóre: np.

str.72 autor pisze 70% V/V metanolu oraz 70% V/V acetonitrylu a pozostałe?  
autor opisuje rozdział witamin z grupy B a na chromatogramach str.82 i 83 rys 32 i 33 mamy kwas L-askorbinowy, którego nie ma na rys.33,  
rys.34 str.84 w podpisie brak opisu kolumny i szybkości przepływu fazy dla prowadzonego rozdziału,  
również czas retencji witaminy C około 1,5 min w stosunku do ponad 25 min na przedstawionych chromatogramach na rys.32 i 33 wymaga wyjaśnienia.

Należy podkreślić duży nakład pracy doktoranta w części eksperymentalnej. Opanowanie techniki analizy chromatograficznej wymaga poświęcenia sporej ilości czasu w laboratorium. Również dobór odpowiednich warunków analizy jest czasochłonny. Również opracowanie wyników badań wymagało od doktoranta opanowania odpowiednich programów pozwalających na modelowaniu parametrów rozdziału i porównania z wynikami eksperymentalnymi.



Powyżej zawarte uwagi jak i nieliczne błędy czy niejasności występujące w tekście pracy moim zdaniem nie umniejszają mojej bardzo pozytywnej oceny recenzowanej pracy.

Dorobek publikacyjny Doktoranta to współautorstwo w 4 publikacjach i w 2 rozdziałach w monografiach. Brał czynny udział w 7 Konferencjach Naukowych gdzie przedstawiał wyniki badań w formie referatów i posterów.

Przeoglądając dorobek publikacyjny Doktoranta nie sposób nie zauważyć znaczącego wkładu Promotora Pracy Pana dr hab. Wojciecha Zapały prof. PRz ale również promotora pomocniczego dr inż. Marcina Chutkowskiego.

Stwierdzam, że w przedstawiona do recenzji praca Pana mgr inż. Piotra Ziobrowskiego spełnia wymagania zwyczajowe i formalne określone przepisami ustawowymi dla osób ubiegających się o stopień naukowy doktora. Przepisy te są ujęte w Ustawie w art. 13 ust. 1 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2017 r., poz. 1789 z późn. zm.) 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).

Wnoszę zatem do Wysokiej Rady Naukowej Dyscypliny Inżynierii Chemicznej Politechniki Rzeszowskiej o dopuszczenie Pana mgr inż. Piotra Ziobrowskiego do dalszych etapów postępowania w przewodzie doktorskim.



Dr hab. Mieczysław Sajewicz prof. UŚ