



Prof. UAM dr hab. Marcin Frankowski  
Kierownik Zakładu

Poznań, 30.06.2020

### OCENA

**Rozprawy doktorskiej mgr inż. Alberta Szparagi pt. „Samonastawne kanały do frakcjonowania cząstek mikrometrycznych – rozwiązania konstrukcyjne oraz zastosowania, wykonanej pod kierunkiem Prof. UMK dr hab. Tomasza Kowalkowskiego.**

Opiniowana przeze mnie rozprawa doktorska mgr inż. Alberta Szparagi powstała w Katedrze Chemii Środowiska i Bioanalitiky, Wydziału Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu pod opieką Prof. UMK dr hab. Tomasza Kowalkowskiego. Podjęta przez mgr inż. Alberta Szparagę tematyka badawcza wpisuje się w dość wąski, ale istotny i nowatorski nurt badań związany z przepływowym frakcjonowaniem w polu zewnętrznym (*FFF – Flow Field Fractionation*) oraz z techniką frakcjonowania w celkach przepływowych *SPLITT (Split Flow Thin Cell Fractionation)*. Pomimo jakże wspólnego rdzenia „rozdzielania” składników mieszaniny, technika *FFF* w znaczący sposób różni się od klasycznych, jak i nowoczesnych technik chromatograficznych, a w rzeczywistości opiera się na oddziaływaniach fizycznych. Pierwotnie technikę tę zapoczątkował Giddings w 1966, ale był to w zasadzie komunikat opisujący koncepcję tej techniki, która została zawarta na trzech stronach maszynopisu. W rzeczywistości dopiero w kolejnych latach Giddings wyjaśnia i opisuje podstawy tej techniki. Podstawy teoretyczne stanowiące fundament techniki *FFF* oraz technik, które powstały na bazie tej techniki jest wiele. Nie mniej jednak, można z pewnością uznać te techniki jako niekonwencjonalne metody rozdzielania składników mieszaniny ze względu na ich właściwości. Część z tych technik, jak również podstawy stanowiące tło dalszych rozważań zostały zawarte w rozprawie doktorskiej Pana Alberta Szparagi. Z punktu widzenia analityki podjęta tematyka badawcza jest bardzo ważna, interesująca i z pewnością przyczyni się do rozwoju szeroko pojętej analityki chemicznej w zakresie metod rozdzielania.

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska stanowi cykl pięciu (D1-D4, D6) publikacji naukowych oraz jednego (D5) patentu udzielonego przez UP RP, który poprzedza mało zwięzły opis

Zakład Analityki Chemicznej i Środowiskowej  
Wydział Chemii  
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu  
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań  
tel. 61 829 1572

podstaw teoretycznych zjawisk towarzyszącym technice SPLITT. Przedstawione jako cykl publikacji prace zostały opublikowane w dość szerokim spektrum współczynnika oddziaływania  $IF=0,385-5,108$ , ale na uwagę zasługuje fakt, że trzy prace (D1, D4 oraz D6) zostały opublikowane w bardzo dobrych czasopismach takich jak: Talanta, Journal of Chromatography A oraz Chemosphere. Rozprawę doktorską otwiera jakże nieużyteczny Spis skrótów (w dalszej części rozprawy przy każdym skrótzie są ich wyjaśnienia), który jest również nie w pełni kompletny. W dalszej części znaleźć można Wprowadzenie, które jest bardzo ogólnym zarysem technik FFF i SPLITT, a w zasadzie odnosi się głównie do pracy D4. Rozdział 1 rozprawy doktorskiej stanowią cele pracy, a w zasadzie jeden cel, który skupia się na „zaprojektowaniu oraz zbudowaniu i przetestowaniu samonastawnego kanału separacyjnego dla rozdzielania cząstek stałych o rozmiarze mikrometrycznym, pracującego w trybie pełnego zubożenia (FFD – Full Feed Depletion). Doktorant charakteryzuje również dodatkowy cel pracy jakim było opracowanie modelu matematycznego, opisującego mechanizm separacji z uwzględnieniem parametrów fizycznych w oparciu o mechanikę płynów wraz ze stworzeniem wzorów obliczeniowych parametrów konstrukcyjnych kanału. Niezrozumiałe dla mnie jest jednak sprecyzowanie w tym rozdziale odniesienia do zdania: „Cel zrealizowałem poprzez:”, po czym następuje lista doprecyzowanych celów pracy, o czym świadczy między innymi forma w jakiej zostały zapisane: opracowanie oryginalnej konstrukcji, zastosowanie nowo opracowanych kanałów, wprowadzenie nowej metody, stworzenie modelu matematycznego czy opracowanie innowacyjnej technologii.

Z kolei w rozdziale 2 doktorant przedstawił zwięzły opis teorii sił oddziałujących na cząstkę w przepływie laminarnym wraz z towarzyszącymi im wzorami opisującymi między innymi współczynnik oporu, współczynnik siły nośnej, siły ścinającej czy siły nośnej. Ten rozdział kończy się podsumowaniem oraz wnioskiem, który wskazuje na znikomy udział zarówno siły ścinającej jak i siły nośnej w dalszych obliczeniach. W tej części pracy można było również poświęcić nieco miejsca na efekt silnego mieszania (przepływ o charakterze wirowym). Nie mniej jednak w dalszej części pracy mgr inż. Albert Szparaga skupia się na głównej części pracy dotyczącej mechanizmów SPLITT (Rozdział 3). Ten rozdział został podzielony na 4 części i w dość syntetyczny sposób wprowadza czytelnika w Podstawy teorii SPLITT (3.1), w technikę FFD-SPLITT (3.2), SPLITT w trybie Sink-Float oraz (3.4) FFD-SPLITT-SA (SA – Self Adjustable). Rozdział 4 to możliwości zastosowania samonastawnych kanałów SPLITT w odniesieniu do badań własnych, opisanych w cyklu prac przedstawionych w rozprawie doktorskiej. Dalszą część pracy stanowi Podsumowanie (Rozdział 5), a w kolejnych rozdziałach Bibliografia, Streszczenie, Abstract, Dorobek naukowy, Oświadczenia i Publikacje naukowe oraz patent D1-D6. Z oświadczeń współautorów wynika, że udział Doktoranta i Promotora jest znaczący, co świadczy o dobrej współpracy na płaszczyźnie uczeń-mistrz.



Kluczowym rozdziałem w pracy doktorskiej mgr inż. Alberta Szparagi jest pomijając wstęp teoretyczny, rozdział 4 – Zastosowanie samonastawnych kanałów SPLITT, w którym doktorant stara się w dość nieprecyzyjny sposób przedstawić główne tezy swojej pracy doktorskiej. Można odnieść wrażenie, że jest to bardziej przedstawienie konkretnego toku analitycznego, ale brakuje tutaj twardych dowodów analitycznych, które znajdują się z kolei w przedstawionych w cyklu pracach naukowych. W zasadzie w żadnej części pracy doktorant nie odnosi się do osiągnięcia D5 (patent NR 232403), co budzi wątpliwości, że powinien się on znaleźć w cyklu osiągnięcia doktoranta jako kluczowy i posiadający znaczący wkład w rozprawie doktorskiej. W związku z tym trudno tutaj odnosić się kompleksowo do cyklu przedstawionego przez doktoranta i skrupulatnie skupić się na każdej z prac wnoszącej istotny wkład w cały dorobek naukowy. Nie mniej jednak pomimo pewnych niedociągnięć wynikających z pewnością z samym przygotowaniem rozprawy doktorskiej mogą jednoznacznie stwierdzić, że rozprawa doktorska oraz przedstawiony cykl publikacji zawiera szereg elementów nowości naukowej oraz innowacyjności w zakresie prezentowanej techniki wykorzystywanej podczas pracy naukowej. Bardzo ciekawe wyniki badań zostały przedstawione w pracy D1, gdzie doktorant skonstruował samonastawny asymetryczny kanał o niesymetrycznej budowie celki rozdzielającej (szerokość 22, długość 108 oraz wysokość 0,54 [mm]) do zastosowania w układzie FFD-SPLITT-SA. Nowo opracowany kanał wykazywał możliwość rozdzielania dla przepływu objętościowego (średnica odcięcia 5  $\mu\text{m}$  i 10  $\mu\text{m}$ ) odpowiednio 1,45  $\text{ml min}^{-1}$  i 5,8  $\text{ml min}^{-1}$  i był poddany sprawdzeniu na podstawie analizy krzemionki oraz zeolitu o odpowiedniej wielkości cząstek. Wyniki badań potwierdziły założenia teoretyczne przy dobrej powtarzalności ( $\text{RSD} < 3\%$ ). Sprawdzenie metody dokonano za pomocą analizatora wielkości cząstek Malvern Mastersizer 2000. Z kolei w pracy D2 poddano analizie wielkości cząstek osadu dennego jezior Chełmżyńskie i Wieczno Płd. oraz przeprowadzono frakcjonowanie osadu dennego w zależności od wielkości frakcji i stężenia fosforu w tych osadach wg. zmodyfikowanej metody ekstrakcji sekwencyjnej zaproponowanej przez Psenerra. Zastosowanie nowo opracowanego kanału pozwoliło na wydzielenie frakcji o określonej wielkości cząstek w zakresie  $< 5,0 \mu\text{m}$ ; 5-10  $\mu\text{m}$  i 10-30  $\mu\text{m}$ . Zbliżone badania prowadzono na osadach dennych rzeki Wisły pod kątem stężenia/zawartości metali ziem rzadkich (D6). Podobnie, jak w pracy D2 wydzielono trzy frakcje, które w dalszych etapach prac analitycznych pozwoliły na oznaczenie wybranych metali ziem rzadkich przy wykorzystaniu techniki ICP-MS. W tym przypadku przygotowanie próbek obejmowało „pseudo” całkowitą zawartość metali (mineralizacja z  $\text{HCl}/\text{HNO}_3$ ) oraz całkowitą zawartość metali po roztworzeniu w mieszaninie  $\text{HF}/\text{HNO}_3$  dla frakcji  $< 20 \mu\text{m}$ . Podjęto również próby wykonania kanału przemysłowego (D3), lecz nie znalazł on zastosowania w praktyce ze względów formalnych. Praca D4 to swoiste podsumowanie wcześniejszych doświadczeń oraz potwierdzenie prawidłowości modelu matematycznego i wzorów obliczeniowych zastosowanych do opracowania projektów i konstrukcji

kanałów, w szczególności mechanizmów rozdzielania cząstek mikrometrycznych dla samoregulujących się kanałów w oparciu o mechanizm FFF.

Pomimo z pewnością dużej dokładności w prowadzeniu badań, jak i skrupulatności przy pisaniu manuskryptów, rozprawy doktorskiej, jak również w odniesieniu do trudnego tematu badawczego jakiego podjął się zarówno doktorant, jak i promotor nie udało się popełnić pewnych „błędów”. W związku z tym pozwolę sobie na zwrócenie uwagi na kilka kwestii, niedociągnięć które nasunęły mi się podczas czytania rozprawy doktorskiej mgr inż. Alberta Szparagi. Uwagi te i wątpliwości mają często charakter zarówno edytorski jak i merytoryczny i mogą się przyczynić do poprawy stawianych hipotez, tez czy wniosków z badań, proszę o wyjaśnienie:

- wykaz skrótów już został wcześniej wywołany w kontekście jego funkcji (skoro jest spis skrótów to nie trzeba ich używać w dalszej części tekstu), ponadto brakuje np. skrótu ICP-MS, US-EPA itp.
- we wprowadzeniu napisano „w niektórych aspektach FFF [...]” – proszę o wyjaśnienie.
- dlaczego w części teoretycznej/fundamentalnej nie odniesiono się do ważnej pracy z punktu widzenia FFF (praca przeglądowa) opublikowanej przez Grushka i in. [Eli Grushka , Karin Dahlgren Caldwell , Marcus N. Myers & J. Calvin Giddings (1973) Field Flow Fractionation, Separation & Purification Reviews, 2:1, 127-151, DOI: 10.1080/03602547408068793),
- brakuje zaznaczenia regionu III oraz stosowania polskiego nazewnictwa słowa splitter,
- rozdział 3.2 zaletą FFD-SPLITT jest brak rozcieńczenia materiału, co jest poważnym atutem w przypadku próbek środowiskowych i biologicznych – jak matryca próbki może wpływać na rozdzielanie, czy badano próbki o zróżnicowanej matrycy ?
- rozdzielanie w trybie FFD może nie być tak dokładne, jak w trybie klasycznym, czy na podstawie badań w D1 określono dokładność, powtarzalność i selektywność w oparciu o np. inne metody pomiaru ?
- rozdział 3.4 – Jakość separacji – proszę o wyjaśnienie o jakie parametry jakościowe chodzi ?
- rozdział 3.4 – Jakość separacji w kanałach SPLITT generalnie daleka jest od doskonałości, dlatego zwykle mówi się o frakcjonowaniu ? – dlaczego rozdzielanie w kanałach SPLITT jest jakościowo dalekie od doskonałości ?
- str. 25 odnośnik do rys. 8 jest błędny – powinno być str. 26,
- rys. 8 brakuje jednostek przy poszczególnych równaniach,
- str. 26 Wymaganie tylko jednego otworu wlotowego czyniło splitter wejściowy elementem zbędnym, proszę o komentarz i wyjaśnienie,
- str. 28 A metoda okazała się ciekawą alternatywą specjacji metali w zależności od wielkości frakcjonowanych minerałów – powinno być frakcjonowania metali we frakcji granulometrycznej,
- praca D2 – w jaki sposób prowadzono analizę granulometryczną osadów (na moro, na sucho, w układzie wodnym zamkniętym/otwartym), ponadto proszę o doprecyzowanie w jakiej formie materiał próbki był wprowadzany do kanału ?



- D2 jaki był faktyczny masowy udział frakcji drobnych w całej masie osadu (w odniesieniu do 100 g) ?
- rys. 14 Czy można statystycznie potwierdzić wyniki badań zawartości P w osadach dennych dla wszystkich frakcji dla obu analizowanych osadów dennych z obu jezior ?
- str. 35 i str. 36 dot. roztworów po mineralizacji oraz po rozтворzeniu odpowiednio w HCl/HNO<sub>3</sub> oraz HF-HNO<sub>3</sub> jaki był współczynnik rozcieńczenia i jak były analizowane próbki z HF techniką ICP-MS
- str. 36 na jakiej podstawie stwierdzono, że metale ziem rzadkich są jakoby wbudowane w strukturę glinokrzemianów ?
- str. 38 rys. 17 zawiera elementy opisane kolorem, a rysunek jest czarno-biały
- proszę o komentarz jak nowo opracowany kanał kaskadowy (FFD-SPLITT-SA) został wykorzystany do frakcjonowania mikroplastików z produktów kosmetycznych (dot. [60] Praca mgr Pawła Madajskiego pt. „Mikro i nanoplastiki w środowisku” wykonana pod moją opieką) ?

Powyższe uwagi mają charakter dyskusyjny i w żaden sposób nie wpływają na moją pozytywną ocenę rozprawy doktorskiej mgr inż. Alberta Szparagi, a biorąc pod uwagę również całościowy dorobek naukowy to doktorant brał czynny udział w 3 konferencjach naukowych, otrzymał w sumie 3 nagrody i wyróżnienia oraz brał udział w 2 projektach badawczych.

Reasumując, chciałbym zaznaczyć, że podjęta przez doktoranta tematyka badawcza jest aktualna oraz bardzo przyszłościowa, a zarazem trudna z punktu widzenia stworzenia i zbudowania odpowiednich kanałów w oparciu o wyliczone dane modelowe. Technika SPLITT ma z pewnością swoje możliwości analityczne, ale niestety jest to technika, która wymaga wysokiego wkładu początkowego ze względu na złożoność etapów towarzyszących procesowi rozdzielania w odpowiednich kanałach. Tym bardziej, że jej kluczowe zastosowanie to przede wszystkim przygotowanie próbki, zastosowanie tej techniki w łączonych technikach analitycznych np. z ICP-MS czy w rozdzielaniu frakcji o odpowiedniej wielkości cząstek.

Na podstawie przedłożonej rozprawy doktorskiej mgr inż. Alberta Szparagi stwierdzam, że doktorant posiada dużą wiedzę w zakresie reprezentowanej dziedziny naukowej, w szczególności w zakresie projektowania i tworzenia nowych narzędzi do techniki FFF (SPLITT). Jednocześnie uważam, że rozprawa doktorska mgr inż. Alberta Szparagi spełnia wszystkie wymagania formalne określone w art. 13 pkt. 1 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach i tytułach naukowych oraz o stopniach i tytułach w zakresie sztuki (Dz. U. 2017 r. poz. 1789), jak również zapisy ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. (Dz. U. 2018 r. poz. 1668).

Wnoszę zatem do Wysokiej Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu o dopuszczenie mgr inż. Alberta Szparagi do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

