Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, *Wydział Chemii*
Katedra Chemii Fizycznej i Fizykochemii Polimerów
Zespół Membran i Technik Membranowych
ul. Gagarina 7; 87-100 Toruń / Poland
tel: 56.611.45.17 fax: 56. 611.45.26

UNIWERSYTET MIKOŁAJA KOPERNIKA W TORUNIU

Toruń, 17 kwietnia 2023

Prof. dr hab. Wojciech KUJAWSKI
email: *wkujawski@umk.pl*

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr inż. Moniki Wiśnik-Sawka, zatytułowanej:
"Zastosowanie spektrometru ruchliwości jonów do badań dyfuzji substancji organicznych w polimerach",

wykonanej pod kierunkiem dr. hab. inż. Jarosława Putona, prof. WAT

Wybór tematyki pracy

Rozprawa doktorska dotyczy badań na styku chemii analitycznej i technik membranowych, w szczególności wykorzystania spektrometrii ruchliwości jonów do określania obecności i zawartości wybranych lotnych związków organicznych w powietrzu i w wodzie.

Oceniana rozprawa obejmuje opracowanie metodyki pomiaru, konstrukcji układu pomiarowego i jego kalibracji, a także badania i modelowanie dyfuzji lotnych związków organicznych (LZO) przez membranę kapilarną z polidimetylosiloksanu. Autorka wybrała do badań metylo-n-amyloketon oraz metylofosfonian dimetylu (DMMP). DMMP jest imitatorem bojowego związku chemicznego o działaniu paralityczno-drgawkowym, co jest szczególnie istotne w obecnej złożonej sytuacji geopolitycznej na świecie i trwającej wojnie w Ukrainie.

Strona edytorska rozprawy

Rozprawa została napisana w klasycznym układzie i zawiera 134 ponumerowane strony, 44 rysunki, 10 tabel oraz 19 załączników (zawierających zbiory danych eksperymentalnych dla badań przepuszczalności badań desorpcji; dodatkowo Załącznik 12 przedstawia rozwiązanie problemu dyfuzji dla desorpcji substancji z membrany). Tekst został podzielony na 4 rozdziały (oraz szereg podrozdziałów), zawiera ponadto streszczenie w języku polskim i angielskim, zestawienie literatury, spis zastosowanych symboli, oznaczeń i akronimów oraz spis rysunków, tabel i załączników. Bibliografia obejmuje listę 144 zacytowanych źródeł literaturowych.

Część literaturowa (niepoprawnie nazwana "teoretyczną") obejmuje zagadnienia związane z materiałami polimerowymi, ogólną teorią membran oraz transportem materii w polimerach. W kolejnych podrozdziałach opisane są zagadnienia związane ze spektrometrią ruchliwości jonów oraz metodami badań przepuszczalności przez materiały polimerowe.

WK

Rozdział 3 został zatytułowany "Część doświadczalna". Jest to najważniejsza i najobszerniejsza część rozprawy (liczy 44 strony) i oprócz celu i zakresu obejmuje informacje dotyczące materiałów i aparatury wykorzystywanej w badaniach, przedstawia metodykę badań (rozdział 3.3) oraz zawiera przedstawienie i omówienie wyników badań wraz ich interpretacją.

Rozdział 4 przedstawia podsumowanie uzyskanych wyników oraz wnioski wynikające z przeprowadzonych badań. Ponadto, w części zatytułowanej "Spis Załączników", Doktorantka zamieściła uzupełniające dane wykorzystane w obliczeniach. Jest to bardzo dobry sposób uniknięcia nadmiaru informacji w rozdziałach merytorycznych.

Praca jest napisana starannie, chociaż Autorka nie uniknęła błędów edytorskich, gramatycznych oraz rzeczowych. Przykładowo:

- w "Spisie symboli i oznaczeń" ewidentnie brakuje jednostek podanych wielkości;
- jak należy rozumieć tytuł rozdziału 2.2 "Ogólna teoria membran"?
- w pracy brakuje poprawnej nomenklatury membranowej – przykładowo Doktorantka nie definiuje "nadawy", "retentatu", "permeatu", używając ogólnikowych terminów "roztwór" zamiast nadawa (str. 21) lub "drugi ośrodek" zamiast permeat (str. 21). Członkowie Polskiego Towarzystwa Membranowego (PTMem) opracowali i na bieżąco aktualizują nomenklaturę membranową, a "*Angielsko-polski i polsko-angielski słownik terminologii membranowej z wyjaśnieniami*" jest dostępny w ramach bezpłatnego dostępu na stronie PTMem (drive.google.com/file/d/1DWciZDokW6KZ3_b4IE37Ynx73yNhrsIG/view);
- jak należy rozumieć zdanie (strona 23) "Jeśli w identycznym procesie przykładane ciśnienie jest równe ciśnieniu osmotycznemu, proces nazywany jest ultrafiltracją"?
- w Tabeli 2 Autorka zamiennie i niepoprawnie używa pojęcia "gradient" i "różnica" w odniesieniu do sił napędowych;
- zgodnie z przyjętymi definicjami dotyczącymi rozmiarów membran o przekroju kołowym, badania prowadzone były z wykorzystaniem membran kapilarnych a nie rurkowych;
- porównując dane z Tabeli 4 (str. 35) – podany wymiar współczynnika przepuszczalności nie pozwala uzyskać podanego w tekście wymiaru współczynnika rozpuszczalności S (str. 35). Ponadto, wymiar P w Tabeli 4 (str. 35) jest zupełnie inny niż podany w Tabeli 8 (str. 75)

Ocena merytoryczna rozprawy

W rozprawie doktorskiej, rozdział zawierający przegląd literaturowy powinien być wprowadzeniem do części merytorycznej pracy, powinien obejmować aktualny stan wiedzy oraz wskazywać istniejące luki w stanie wiedzy, które mogą być uzupełnione w wyniku realizacji projektu doktorskiego. W tym sensie, trzeba stwierdzić, że przegląd literaturowy w sporej części nie dotyczył zasadniczych celów pracy, przedstawionych w rozdziale 3.1 rozprawy.

Metody formowania membran zostały omówione bardzo pobieżnie, a przekazane informacje zawierają też stwierdzenia błędne. Przykładowo, nie można zgodzić się ze

stwierdzeniem Doktorantki, że metoda polegająca na rozciąganiu filmu polimerowego prowadzi do membran o porach o prawie jednakowej wielkości (str. 21). Pory membran otrzymanych tą metodą charakteryzują się bardzo dużym rozrzutem wielkości porów.

W Tabeli 2 zestawione zostały wybrane procesy membranowe, jednak zamienne stosowanie "gradientu" i "różnicy" przy siłach napędowych prowadzi do nieporozumień. Proszę o wyjaśnienie podczas obrony, kiedy uzasadnione jest stosowanie terminu "różnica", a kiedy powinno się stosować termin "gradient". Jaka jest ogólna postać potencjału elektrochemicznego i jakie składowe można wyróżnić w tej wielkości?

W sekcji 2.2.1 Doktorantka opisała zdawkowo osmozę oraz perwaporację. Z punktu widzenia projektu doktorskiego, bardziej przydatne byłoby szersze przedstawienie informacji związanych z separacją gazów/par oraz perwaporacji hydrofobowej, w szczególności perwaporacji z gazem wynoszącym. Te techniki stanowiły podstawę eksperymentów w rozprawie. Jaki mechanizm można przypisać transportowi składników mieszaniny ciekłej w przypadki zastosowania mikrokapilarnych membran ceramicznych w perwaporacji?

Rozdział 2.2.2 "Fenomenologiczny rachunek przepływu" uważam za niepotrzebny, ponieważ Doktorantka nie korzystała z termodynamiki procesów nieodwracalnych (TPN) w swojej pracy. TPN była stosowana w latach 1950-1990, ale z uwagi na dość złożony aparat matematyczny nie doczekała się szerszych zastosowań.

Zdecydowanie lepiej Doktorantka poradziła sobie z rozdziałem 2.3, traktującym o transporcie materii w polimerach. Jednak i w tym rozdziale można zauważyć braki w poprawnym stosowaniu nomenklatury membranowej. Sądzę także, że rozdział 2.3.2.1 (Rozpuszczeniowo-sorpcyjny model dyfuzji) – strona 31-32, liczący zaledwie 8 linijek, można było połączyć w jeden rozdział na temat dyfuzji w polidimetylosiloksanie (PDMS).

Dalsze rozdziały zawarte w części literaturowej, rozdziały 2.4 (Spektrometria ruchliwości jonów) i 2.5 (Metody badań przepuszczalności przez materiały polimerowe) są bardzo dobrym uzupełnieniem wiadomości i nie budzą zastrzeżeń merytorycznych.

W rozdziale 3, został zwięźle przedstawiony cel i zakres pracy. W ramach projektu doktorskiego, Doktorantka zaplanowała konstrukcję układu do badań dyfuzji membran kapilarnych, wykorzystując metodę przepływową i desorpcyjną. Ponadto, opracowała metodykę wykorzystania membran kapilarnych do wprowadzania próbki z roztworów wodnych do detektora spektrometru IMS.

W dalszej części rozdziału 3, zostały opisane zastosowane metody eksperymentalne, badane układy, algorytm zbierania i opracowywania wyników. Doktorantka przedstawiła następnie uzyskane wyniki oraz je zinterpretowała, zgodnie z zaplanowanym celem i zakresem pracy.

W nawiązaniu do opisanej części eksperymentalnej – należy postawić pytanie, czy Doktorantka brała bezpośredni udział w zaprojektowaniu i wykonaniu detektora DT IMS (strona 58). Podobne pytanie można postawić w odniesieniu do układu do pomiaru strumienia cieczy przenikającej przez membranę (str. 59-60)?

W rozdziale 3.4 Doktorantka przedstawiła i przeanalizowała wyniki badań. Ilość tych wyników jest bardzo duża, częściowo zostały one umieszczone w załącznikach. Tabele i rysunki dobrze ilustrują otrzymane wyniki, przyjęte hipotezy i poprawność toku rozumowania.

Po zapoznaniu się z tą częścią rozprawy chciałbym przekazać jeszcze następujące uwagi/pytania:

- we wzorze (39) – strona 71 jako wartość dla V przyjęto 22,4 dm^3/mol. Taką objętość zajmują gazy w szczególnych warunkach, dlatego poprawniejsze byłoby obliczenie wartości V z zależności V=p/(RT), czyli z uwzględnieniem temperatury i ciśnienia panujących w układzie.
- szerszej dyskusji wymaga także stwierdzenie, że wartość S jest bezwymiarowa (równanie 44) – strona 74, co jest sprzeczne z wymiarem S podanym na stronie 35 [cm^3/atm]. W tym kontekście także wymiar P w tabeli 8 jest inny niż podany w tabeli 4.
- Autorka wykonała również pomiary w funkcji temperatury – czy była wyznaczona (pozorna) energia aktywacji przenikania badanych związków? Dotyczy to również wyników badań metodą desorpcji. Takie obliczenia byłyby cennym uzupełnieniem opisu zachowania układu.
- chciałbym zachęcić Doktorantkę do podjęcia próby ujednolicenia wymiaru wielkości współczynników rozpuszczalności i przepuszczalności – strony 35, 75, w kontekście stwierdzenia na stronach 93-94.

W pracy brakuje informacji na temat dorobku naukowego Doktorantki, jednak zgodnie z profilem zamieszczonym na portalu Research Gate, mogę stwierdzić, że mgr inż. Monika Wiśnik-Sawka jest współautorką 7 prac, opublikowanych w latach 2018-2023. Częściowo są to prace związane z tematyką doktoratu.

Pomimo sporej ilości uwag krytycznych (o charakterze dyskusyjnym), dotyczących szczególnie części literaturowej pracy, stwierdzam, że Doktorantka podjęła się bardzo ważnej i aktualnej tematyki badawczej, uzyskując bardzo dużo wartościowych wyników.

Podsumowując, rozprawa doktorska mgr inż. Moniki Wiśnik-Sawka **"Zastosowanie spektrometru ruchliwości jonów do badań dyfuzji substancji organicznych w polimerach"**, spełnia wymagania ustawy "Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce" i niniejszym wnioskuję do Rady Naukowej o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

prof. dr hab. Wojciech Kujawski