



Katowice, 22.09.2026

prof. dr hab. Rafał Sitko
Uniwersytet Śląski w Katowicach
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Instytut Chemii
ul. Szkolna 9
40-006 Katowice
tel. 32 359 1556
e-mail: rafal.sitko@us.edu.pl

OCENA

rozprawy doktorskiej Pana mgra inż. Tymoteusza Marka Klisia

**pt. „Opracowanie, konstrukcja i optymalizacja zminiaturyzowanych źródeł
wzbudzania zimnej plazmy atmosferycznej do zastosowania w optycznej
spektrometrii emisyjnej”**

zrealizowanej pod kierunkiem

**promotora dra hab. inż. Piotra Jamróza, prof. uczelni
i promotora pomocniczego dr hab. inż. Anny Dzimitrowicz, prof. uczelni**

Rozprawa doktorska Pana mgra inż. Tymoteusza Klisia poświęcona jest opracowaniu i szczegółowej charakterystyce stało- i zmiennoprądowych zminiaturyzowanych systemów analitycznych bazujących na wyładowaniu jarzeniowym generowanym pod ciśnieniem atmosferycznym, przeznaczonych do zastosowań w optycznej spektrometrii emisyjnej (APGD-OES). W założeniu opracowane układy mają stanowić alternatywę dla dużych, stacjonarnych spektrometrów atomowych, takich jak płomieniowa spektrometria absorpcji atomowej (F-AAS) czy spektrometria emisyjna ze wzbudzeniem w plazmie sprzężonej indukcyjnie (ICP-OES). Szczególne znaczenie w tym kontekście ma możliwość uzyskania odpowiedniej czułości analitycznej przy jednoczesnym ograniczeniu kosztów zakupu i eksploatacji aparatury, a także zmniejszeniu jej gabarytów i zapotrzebowania na materiały eksploatacyjne.

Podjęcie tej tematyki należy uznać za uzasadnione zarówno z naukowego, jak i praktycznego punktu widzenia. Współczesne techniki spektrometrii atomowej, w tym ICP-OES, zapewniają bardzo dobre parametry analityczne, jednak ich zastosowanie wiąże się z wysokimi kosztami aparatury, znacznym zużyciem gazów technicznych oraz koniecznością zapewnienia odpowiedniej



infrastruktury laboratoryjnej. Istotnym ograniczeniem jest również ich stacjonarny charakter, który praktycznie wyklucza prowadzenie analiz bezpośrednio w miejscu pobierania próbek. Opracowanie niewielkich, energooszczędnych i stabilnie działających źródeł wzbudzenia, niewymagających rozbudowanej infrastruktury laboratoryjnej, może zatem stworzyć możliwość opracowania przenośnych systemów analitycznych przeznaczonych do badań próbek środowiskowych i żywności.

Z punktu widzenia praktycznych zastosowań szczególnie istotna jest możliwość prowadzenia analiz bezpośrednio w miejscu pobrania próbki. Ograniczenie konieczności jej transportu do laboratorium może nie tylko skrócić czas uzyskania wyniku, ale również zmniejszyć ryzyko zmian właściwości próbki zachodzących podczas jej przechowywania i transportu. Rozwiązania tego typu mogą mieć znaczenie zwłaszcza w przypadku monitorowania środowiska oraz kontroli jakości żywności, gdzie możliwość szybkiego uzyskania informacji o składzie pierwiastkowym próbki może mieć istotne znaczenie praktyczne.

Głównym celem rozprawy było opracowanie i szczegółowe scharakteryzowanie nowych systemów analitycznych przeznaczonych do jakościowej i ilościowej analizy pierwiastkowej próbek środowiskowych i żywności, przy założeniu ich przenośności oraz możliwie niskich kosztów produkcji i eksploatacji. Realizacja tak sformułowanego celu wymagała rozwiązania szeregu problemów związanych zarówno z konstrukcją i stabilnością źródła plazmy, jak i z jego wykorzystaniem do uzyskania użytecznego sygnału analitycznego. Z tego względu zakres przeprowadzonych w rozprawie badań obejmuje nie tylko opracowanie samych układów generujących wyładowanie, lecz również ich charakterystykę pod kątem przydatności do zastosowań analitycznych.

Podstawę rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Tymoteusza Klisia stanowią cztery publikacje:

- T. Kliś, P. Pohl, A. Dzimitrowicz, P. Jamróz., A miniaturized microplasma excitation source coupled with photochemically induced volatile species generation as a cost-effective tool for in situ mercury pollution analyses, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 39 (2024) 2982-2991.
- T. Kliś, P. Jamróz, J. Kratzer, K. Gręda, P. Pohl, The determination of germanium by hydride generation-atmospheric pressure glow discharge optical emission spectrometry (HG-APGD OES). *Spectrochimica Acta Part B* 234 (2025) 107323.
- T. Kliś, K. Gręda, J. Čech, P. Jamróz, T. Medek, M. Pazderka, P. Dvořák, P. Pohl., Ultra-trace mercury determination in drinking water by APGD OES with cold vapor generation and gold trap enrichment, *Talanta* 312 (2027) 130506.
- T. Kliś, P. Pohl, A. Dzimitrowicz, A. Bielawska-Pohl, M. Caban, P. Cyganowski, A. Klimczak, P. Jamróz, Effect of cold atmospheric pressure plasmas on physicochemical, nutritional, and cytotoxic properties of red and white wines - comprehensive studies. *Food Research International*. 221 (2025) 117262.

Przedstawiona dokumentacja stanowi przewodnik po opublikowanych artykułach uzupełniony o dorobek naukowy doktoranta. Doktorant przedstawił cel pracy i omówił wybrane zagadnienia związane ze spektrometrią atomową i metodami wprowadzania próbek do plazmy jako wstęp do dyskusji opublikowanych wyników.



Pierwsza publikacja wchodząca w skład rozprawy doktorskiej dotyczy opracowania miniaturowego systemu APGD-OES do oznaczania rtęci, sprzężonego z fotochemicznym generowaniem jej lotnych form (PCVG). Przedstawione rozwiązanie dobrze wpisuje się w główny kierunek badań rozprawy, tj. poszukiwanie prostych, niskokosztowych i energooszczędnych źródeł wzbudzenia, które mogłyby znaleźć zastosowanie w przenośnych systemach analitycznych. Istotnym elementem opracowanego rozwiązania było zastosowanie fotochemicznego generowania lotnych form Hg z wykorzystaniem promieniowania UV i niskocząsteczkowych związków organicznych, dzięki czemu możliwe było zrezygnowanie z klasycznych, silnych reduktorów stosowanych w chemicznym generowaniu par. W ramach badań przeprowadzono optymalizację warunków generowania lotnych form rtęci oraz parametrów pracy plazmy. Cennym elementem pracy jest także charakterystyka spektroskopowa plazmy, obejmująca wyznaczenie temperatur rotacyjnych i oscylacyjnych, temperatury wzbudzenia oraz gęstości elektronowej. Szczególnie interesujące jest zbadanie wpływu różnych klas związków organicznych na efektywność procesu PCVG. Ostatecznie jako reagent wybrano 8% kwas mrówkowy, a optymalizacja warunków pracy pozwoliła uzyskać granicę wykrywalności Hg wynoszącą $0,33 \mu\text{g l}^{-1}$ przy precyzji poniżej 5% RSD. Osiągnięty wynik należy ocenić bardzo pozytywnie, zwłaszcza biorąc pod uwagę niewielką moc zastosowanego źródła plazmy. Autorzy wskazali również możliwość zasilania źródła mikroplazmy z akumulatora, co w połączeniu z przenośnym spektrometrem wskazuje na potencjał układu do zastosowań terenowych.

Druga publikacja dotyczy opracowania mikroplazmowego systemu HG-APGD-OES przeznaczonego do oznaczania śladowych ilości germanu w próbkach środowiskowych. W stosunku do pierwszej pracy nastąpiło wyraźne rozszerzenie zarówno zakresu zastosowania źródła APGD, jak i stopnia zaawansowania konstrukcji układu. Istotnym elementem badań było opracowanie nowej komory wyładowczej ze stałymi elektrodami, wyposażonej w układ umożliwiający precyzyjne ustawianie ich wzajemnej odległości oraz skuteczne odprowadzanie ciepła. Rozwiązanie to pozwoliło na prowadzenie systematycznych badań wpływu parametrów wyładowania na uzyskiwany sygnał analityczny. Na uwagę zasługuje sposób rozwiązania problemu niestabilności sygnału obserwowanej podczas wstępnych badań. Dokonana analiza wykazała, że była ona związana z okresowym gromadzeniem się pęcherzyków gazu w układzie doprowadzającym mieszaninę reakcyjną do separatora faz. Wprowadzenie podwójnej pętli reakcyjnej oraz odpowiednia zmiana sposobu doprowadzania gazu pozwoliły na uzyskanie stabilnego sygnału analitycznego. Interesującym elementem pracy było również zbadanie wpływu objętości separatora faz oraz sposobu osuszania gazu na intensywność sygnału i stabilność mikroplazmy. Przeprowadzona optymalizacja parametrów źródła, obejmująca m.in. odległość międzyelektrodową, średnicę elektrody, natężenie prądu wyładowania i przepływ helu, doprowadziła do uzyskania granicy wykrywalności germanu na poziomie $0,4 \mu\text{g l}^{-1}$. Wartość ta, porównywalna z podawanymi dla ICP-OES i MIP-OES, jest szczególnie interesująca w kontekście znacznie prostszej konstrukcji oraz niewielkich wymagań eksploatacyjnych opracowanego systemu. Pozytywnie należy również ocenić przeprowadzenie badań interferencji oraz weryfikację metody na próbkach wód o różnym pochodzeniu. Uzyskane odzyski germanu, mieszczące się w zakresie 99-114%, potwierdziły możliwość zastosowania



opracowanego układu do analizy rzeczywistych próbek środowiskowych. Publikacja stanowi zatem istotny krok w rozwoju koncepcji przedstawionej w pierwszej pracy. Wykazano w niej, że zastosowanie mikroplazmy APGD nie ogranicza się do oznaczania rtęci z wykorzystaniem PCVG, lecz może zostać rozszerzone na inne pierwiastki i połączone z klasyczną techniką generowania wodorków. Na szczególne podkreślenie zasługuje uzyskanie dobrych parametrów analitycznych przy zachowaniu prostej i potencjalnie przenośnej konstrukcji układu.

Trzecia publikacja stanowi kolejny etap rozwoju przenośnego systemu APGD-OES i dotyczy oznaczania śladowych ilości rtęci z wykorzystaniem chemicznego generowania jej lotnych form oraz dodatkowego zateżnienia analitu na złotej siatce. W pracy wykorzystano zmodyfikowaną komorę wyładowczą opracowaną wcześniej dla oznaczania germanu oraz porównano działanie źródeł zasilanych prądem stałym i impulsowym. Przeprowadzone badania wykazały, że choć zasilanie impulsowe prowadziło do wyższych wartości niektórych parametrów charakteryzujących plazmę, nie zapewniało ono efektywnego wzbudzenia atomów Hg. Dalsze badania prowadzono zatem z wykorzystaniem zasilania stałoprądowego. Istotnym elementem pracy było zastosowanie złotej pułapki amalgamacyjnej, umożliwiającej okresowe gromadzenie rtęci przed jej wprowadzeniem do plazmy. Autorzy szczegółowo zoptymalizowali warunki pracy zarówno układu CVG-APGD-OES, jak i samej pułapki, w tym czas jej nagrzewania. Zastosowanie pułapki złotej pozwoliło na ponad stukrotne obniżenie granicy wykrywalności w stosunku do układu bez zateżnienia. Dla czasu integracji 1 i 10 s granice wykrywalności układu bez GT wynosiły odpowiednio 0,2 i 0,08 $\mu\text{g l}^{-1}$, natomiast po zastosowaniu zateżnienia na pułapce złotej osiągnięto LOD na poziomie 0,003 $\mu\text{g l}^{-1}$ (3 ng l^{-1}). Jest to bardzo dobry wynik, porównywalny z wartościami uzyskiwanymi z wykorzystaniem CV-AAS i GT-CV-AFS oraz niższy od wartości raportowanych dla ICP-OES, a nawet ICP-MS z nebulizacyjnym wprowadzaniem próbki. W niniejszej pracy Doktorant zastosował ogrzewanie siatki wykonanej ze złota za pomocą dodatkowej spirali grzewczej. W tym kontekście nasuwa się pytanie, czy podjęto również próby bezpośredniego ogrzewania elementu złotego poprzez przepływ prądu elektrycznego. Takie rozwiązanie mogłoby potencjalnie ograniczyć bezwładność cieplną układu, a także uprościć jego konstrukcję i zmniejszyć zużycie energii w porównaniu z zastosowaną zewnętrzną spiralą grzewczą. Praktyczną przydatność opracowanej metody zweryfikowano poprzez analizę próbek wody kranowej, dla których uzyskano odzyski Hg wynoszące 101 i 104%. Publikacja pokazuje tym samym, że odpowiednie połączenie prostego źródła APGD z techniką generowania lotnych form oraz etapem wstępnego zateżnienia może prowadzić do uzyskania bardzo wysokiej czułości analitycznej. Publikacja ta stanowi istotne rozwinięcie koncepcji przedstawionej we wcześniejszych pracach. O ile w pierwszej publikacji wykazano możliwość oznaczania Hg z wykorzystaniem APGD i PCVG, o tyle w niniejszej pracy zastosowanie CVG oraz dodatkowego etapu zateżnienia pozwoliło znacząco zwiększyć czułość opracowanego systemu. Jednocześnie zachowano jego podstawową zaletę, jaką jest stosunkowo prosta i niskokosztowa konstrukcja, co dobrze odpowiada głównemu założeniu rozprawy dotyczącym opracowania przenośnych systemów analitycznych.

Ostatnia publikacja ma odmienny charakter od trzech wcześniej omówionych prac, ponieważ jej głównym celem nie było opracowanie systemu analitycznego, lecz wykorzystanie zimnej plazmy



atmosferycznej do modyfikacji właściwości win czerwonych i białych. Jednocześnie praca pozostaje związana z tematyką rozprawy, gdyż wykorzystuje źródła APGD oraz pozwala na ocenę ich oddziaływania z ciekłą próbką. Autorzy zastosowali trzy konfiguracje wyładowań pracujące w układzie ciągłego przepływu. Przeprowadzone badania wykazały, że zastosowanie poszczególnych rodzajów plazmy prowadziło do zmian właściwości fizykochemicznych win, w tym pH i przewodnictwa, a także do zmian rozkładu metali pomiędzy poszczególne frakcje. Szczególnie interesujące z punktu widzenia analityki pierwiastkowej było zwiększenie udziału metali we frakcji <5 kDa, uznawanej za najbardziej biodostępną. Jednocześnie całkowita zawartość analizowanych metali zasadniczo nie ulegała zmianie, co wskazuje, że obserwowane efekty były związane przede wszystkim ze zmianą ich form występowania i/lub rozpadem kompleksów metali ze składnikami organicznymi matrycy. Istotnym elementem pracy była również charakterystyka emisyjna zastosowanych wyładowań. W widmach obserwowano m.in. pasma NO i N₂, OH oraz N₂⁺, a także linie atomowego tlenu i wodoru. Wyniki te dostarczyły informacji o składzie aktywnych plazmowo układów i mogą być istotne dla zrozumienia procesów zachodzących podczas kontaktu wyładowania z ciekłą próbką. Publikacja stanowi uzupełnienie badań przedstawionych w rozprawie. Pomimo odmiennego obszaru zastosowania plazmy, pozostaje związana z jej zasadniczym nurtem poprzez wykorzystanie źródeł APGD oraz badanie ich oddziaływania z próbkami ciekłymi.

Podsumowując, badania stanowiące podstawę rozprawy zostały opublikowane w uznanych czasopismach naukowych po przejściu standardowej procedury recenzyjnej. Fakt ten stanowi dodatkowe potwierdzenie wysokiego poziomu naukowego przedstawionych prac i pozwala w niniejszej recenzji skoncentrować się przede wszystkim na ich znaczeniu dla realizacji celów rozprawy oraz na indywidualnym wkładzie Doktoranta w ich powstanie. W mojej ocenie przedstawione wyniki pozwalają uznać zasadniczy cel rozprawy za zrealizowany. W ramach prowadzonych badań opracowano i scharakteryzowano zminiaturyzowane systemy analityczne wykorzystujące wyładowanie jarzeniowe generowane pod ciśnieniem atmosferycznym, charakteryzujące się prostą konstrukcją, niewielkimi wymiarami oraz ograniczonym zapotrzebowaniem na energię i gazy robocze. Istotnym osiągnięciem jest również wykazanie potencjału opracowanych układów do integracji z przenośnymi systemami analitycznymi. Dla oznaczanych pierwiastków uzyskano granice wykrywalności porównywalne z wartościami osiąganymi z wykorzystaniem znacznie bardziej rozbudowanej aparatury stacjonarnej.

Wszystkie publikacje są wieloautorskie, co jest naturalne w przypadku badań o interdyscyplinarnym i eksperymentalnym charakterze. Do rozprawy dołączono stosowne oświadczenia współautorów, określające ich udział w powstaniu poszczególnych prac. Na szczególne podkreślenie zasługuje fakt, że Pan mgr inż. Tymoteusz Kliś jest pierwszym autorem wszystkich czterech publikacji, co wskazuje na jego znaczący udział w realizacji przedstawionych badań oraz przygotowaniu ich wyników do publikacji.

Badania zostały przeprowadzone w znakomitym zespole posiadającym bardzo duże doświadczenie w zakresie spektrometrii atomowej oraz zastosowania źródeł plazmowych w analityce. Takie zaplecze merytoryczne niewątpliwie sprzyjało realizacji celu rozprawy.



Badania składające się na rozprawę były realizowane przy wsparciu trzech projektów badawczych finansowanych przez Narodowe Centrum Nauki, co zapewniło dostęp do odpowiedniej infrastruktury badawczej i stworzyło bardzo dobre warunki do realizacji zaplanowanych badań.

Podsumowując, stwierdzam, że rozprawa doktorska Pana mgra inż. Tymoteusza Marka Klisia prezentuje jego ogólną wiedzę teoretyczną w dyscyplinie nauki chemiczne oraz potwierdza umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Przedstawione w niej wyniki stanowią oryginalne rozwiązanie problemu naukowego w zakresie opracowania i zastosowania zminiaturyzowanych źródeł APGD w optycznej spektrometrii emisyjnej. Rozprawę oceniam pozytywnie i stwierdzam, że spełnia ona wymagania określone w ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (t.j. Dz.U. z 2024 r. poz. 1571 z późn. zm.). W związku z powyższym wnoszę do Rady Dyscypliny Naukowej Nauki Chemiczne Politechniki Wrocławskiej o dopuszczenie rozprawy doktorskiej Pana mgra inż. Tymoteusza Marka Klisia do obrony.

